

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 3. Dezember 1928

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RICHARD LORENZ und MARGARETE HERING: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 12. Über die Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ durch Zusätze zur Metallphase. Mit 3 Figuren im Text. (28. September 1928.) . . .	1
ORTWIN VON DEINES: Über die Zersetzung von Thiosulfat durch Salzsäure. (11. Oktober 1928.) . . .	13
F. FOERSTER und E. HAUFE: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VI. Über die Selbstzersetzung wäßriger Bisulfitlösungen. Mit 5 Figuren im Text. (21. September 1928.) . . .	17
F. FOERSTER und E. KIRCHEISEN: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VII. Über die Wechselwirkung von Bisulfit und Sulfhydrat. Mit einer Figur im Text. (21. September 1928.) . . .	42
F. FOERSTER: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VIII. Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Bassett und R. G. Durrant: Die gegenseitigen Beziehungen von Säuren des Schwefels. (21. September 1928.) . . .	61
WILHELM SCHRÖDER: Über das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. II. Mit 8 Figuren im Text. (18. September 1928.) . . .	71
M. NEKRITSCH: Darstellung künstlicher Bleicherden. Mit 2 Figuren im Text. (11. Juli 1928.) . . .	86
O. HÖNIGSCHMID und H. HOLCH: Revision des Atomgewichts des Cers. Analyse des Certrichlorids. (11. Oktober 1928.) . . .	91
O. HÖNIGSCHMID und J. GOUBEAU: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. VII. Über das Atomgewicht des Kaliums. II. Mitteilung. Analyse des Kaliumbromids. (11. Oktober 1928.) . . .	102
A. SIMON: Über die Konstitution von Natriumplumbat. Mit einer Figur im Text. (25. August 1928.) . . .	109
W. HERZ: Entropie und Schwingungszahl von Elementen. (11. Oktober 1928.)	116
M. BOBTELSKY und D. KAPLAN: Über katalytische Effekte in konzentriertem Salzmilieu. (Nach Versuchen mit Permanganat.) (20. Oktober 1928.) . . .	119
ORTWIN VON DEINES: Experimentelles zur Entstehung der Wasserstoffpolysulfide. (11. Oktober 1928.) . . .	124
A. BENRATH und G. AMMER: Beiträge zur Kenntnis der Thallium-(1)-Doppelhalogenide. (9. Oktober 1928.) . . .	129
M. BOBTELSKY und A. ROSENBERG: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Salzen. Erste Mitteilung. Mit einem Diagramm im Text. (11. Oktober 1928.)	137

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- E. JÄNECKE: Über zwei zusammengehörige, räumliche Modelle zur Darstellung der Gleichgewichte Fe--C--O . (13. Oktober 1928.)
- G. JANDER, F. BUSCH und TH. ADEN: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. (17. Oktober 1928.)
- EDUARD HERTEL: Haftfestigkeit und Raumerfüllung organischer Liganden in Molekülverbindungen. (20. Oktober 1928.)
- H. REIHLEN und M. DEBUS: Über Thoriumformiate. (20. Oktober 1928.)
- J. D'ANS und W. DAWIHL: Über saure Phosphate des Thoriums. (26. Okt. 1928.)
- A. F. GRIGORJEW: Einige physikalische Eigenschaften des Platins. (1. Okt. 1928.)
- R. LORENZ und M. HERING: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 13. Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ durch Zusätze zur Salzphase. (26. Oktober 1928.)
(Fortsetzung des Einlaufs erfolgt im nächsten Heft.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETIER-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIOMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

In Göttingen

In Frankfurt a. M.

Hundertsiebenundsiebzigster Band

Mit 71 Figuren im Text und einer Tafel



1

9

2

9

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 3. Dezember 1928.

	Seite
RICHARD LORENZ und MARGARETE HERING: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 12. Über die Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ durch Zusätze zur Metallphase. Mit 3 Figuren im Text. (28. September 1928.) . .	1
ORTWIN VON DEINES: Über die Zersetzung von Thiosulfat durch Salzsäure. (11. Oktober 1928.)	13
F. FOERSTER und E. HAUFE: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VI. Über die Selbstzersetzung wäßriger Bisulfitlösungen. Mit 5 Figuren im Text. (21. September 1928.)	17
F. FOERSTER und E. KIRCHEISEN: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VII. Über die Wechselwirkung von Bisulfit und Sulfhydrat. Mit einer Figur im Text. (21. September 1928.) .	42
F. FOERSTER: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VIII. Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Bassett und R. G. Durrant: Die gegenseitigen Beziehungen von Säuren des Schwefels. (21. September 1928.)	61
WILHELM SCHRÖDER: Über das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. II. Mit 8 Figuren im Text. (18. September 1928.)	71
M. NEKRITSCH: Darstellung künstlicher Bleicherden. Mit 2 Figuren im Text. (11. Juli 1928.)	86
O. HÖNIGSCHMID und H. HOLCH: Revision des Atomgewichts des Cers. Analyse des Certrichlorids. (11. Oktober 1928)	91
O. HÖNIGSCHMID und J. GOUBEAU: Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. VII. Über das Atomgewicht des Kaliums. II. Mitteilung. Analyse des Kaliumbromids. (11. Oktober 1928.)	102
A. SIMON: Über die Konstitution von Natriumplumbat. Mit einer Figur im Text. (25. August 1928.)	109
W. HERZ: Entropie und Schwingungszahl von Elementen. (11. Oktober 1928.)	116
M. BOBTELSKY und D. KAPLAN: Über katalytische Effekte in konzentriertem Salzmilieu. (Nach Versuchen mit Permanganat.) (20. Oktober 1928.)	119
ORTWIN VON DEINES: Experimentelles zur Entstehung der Wasserstoffpolysulfide. (11. Oktober 1928.)	124
A. BENRATH und G. AMMER: Beiträge zur Kenntnis der Thallium-(1)-Doppelhalogenide. (9. Oktober 1928.)	129
M. BOBTELSKY und A. ROSENBERG: Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Salzen. Erste Mitteilung. Mit einem Diagramm im Text. (11. Oktober 1928.)	137

Heft 2 und 3.

Ausgegeben am 20. Dezember 1928.

	Seite
FRITZ HOERMANN: Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme: $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$, $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--WO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$. Mit 23 Figuren im Text und auf einer Tafel. (4. Oktober 1928.)	145
HEINRICH MENZEL und CURT GÄBLER: Über Verbindungen von Alkaliphosphaten mit Wasserstoffperoxyd. Mit 6 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	187
SVED HUSAIN: Das Verhalten von Wasserstoffperoxyd in wäßrigen Alkaliphosphatlösungen. Mit 4 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	215
IWAN BOLIN: Stabilitätsmaxima einiger organischer Stoffe. II. Mit 10 Figuren im Text. (27. September 1928.)	227
C. TUBANDT, HERM. REINHOLD und WILH. JOST: Diffusion in kristallisierten Verbindungen. (10. Oktober 1928.)	253
ALFRED BENRATH: Untersuchungen über die Beständigkeit komplexer Kobalt- und Chromsalze als Bodenkörper. I. (9. Oktober 1928.)	286
D. STRÖMHOLM: Über einige Regelmäßigkeiten in der Tabelle der Elemente. (9. Oktober 1928.)	303
GUSTAV F. HÜTTIG und ROBERT JUZA: Über die Erniedrigung des Dampfdruckes von flüssigem Argon durch aktive Stoffe. Mit 3 Figuren im Text. (9. Oktober 1928.)	313
M. BOBTELSKY und D. KAPLAN: Über den Einfluß konzentrierter Elektrolyte auf den Ablauf chemischer Prozesse. Versuche mit Kaliumpermanganat. Mit 2 Diagrammen im Text. (10. August 1928.)	323
A. GALECKI und R. SPYCHALSKI: Studien am Silberkeimsol und seinen Derivaten. I. Einleitende Versuche zur Lichtwirkung auf diese Sole. (24. September 1928.)	337
Berichtigung	344

Heft 4.

Ausgegeben am 15. Januar 1929.

G. JANDER, F. BUSCH und TH. ADEN: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. VII. Mitteilung: Die Vorgänge in wäßrigen Lösungen von Stannaten bei Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration durch Salzsäure. Mit 2 Figuren im Text. (17. Oktober 1928.)	345
W. HERZ und F. HIEBENTHAL: Über Löslichkeitsbeeinflussungen. (2. November 1928.)	363
R. LORENZ und J. WOOLCOCK: Nachtrag zu der Arbeit: Zur Kenntnis der Zersetzungsdrucke von Nitriden	380
Register der Bände 175, 176, 177	381

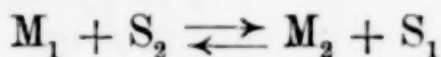
Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 12.**Über die Verschiebungen des Schmelzgleichgewichts
 $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ durch Zusätze zur Metallphase.**

Von RICHARD LORENZ und MARGARETE HERING.

Mit 3 Figuren im Text.

Macht man zu der einen oder anderen Phase eines Schmelzgleichgewichts zwischen Metallen und Salzen Zusätze, die mit den Phasen mischbar sind, so können, auch wenn die Zusätze „indifferent“ sind (d. h. chemisch sich an dem Gleichgewicht nicht beteiligen), dennoch folgende Veränderungen an den Gleichgewichten stattfinden.¹⁾

Erstens das Gleichgewicht wird „verschoben“. Gemäß der Gleichgewichtsgleichung (M = Metall, S = Salz)



rückt die Reaktion entweder von rechts nach links oder von links nach rechts, bis wieder ein neuer Gleichgewichtszustand ausgebildet ist, der demjenigen mit dem Zusatze entspricht. Dies bedeutet, daß durch den Zusatz das eine Metall gegenüber dem anderen edler oder weniger edel geworden ist. Beide Fälle kommen vor, und zwar sowohl bei Zusatz von chemisch indifferenten Metallen zur Metallphase als auch solchen von Salzen zur Salzphase. Die Verschiebung kann bei ein und demselben Gleichgewicht verschieden ausfallen, je nachdem welche Stoffe zugesetzt werden oder welche Phase den Zusatz erhält.

Der zweite Effekt der Zusätze besteht darin, daß zugleich mit der Verschiebung eine „Angleichung“ stattfindet; die Gleichgewichtsisotherme nähert sich dem idealen Massenwirkungsgesetz, sie nimmt mehr und mehr die Form einer symmetrischen Hyperbel an, während sie vorher den bekannten unsymmetrischen Verlauf zeigte, der durch das neue MWG. für kondensierte Systeme wiedergegeben wird.

Im nachfolgenden werden diese Verhältnisse an einigen Beispielen eingehender untersucht.

¹⁾ RICHARD LORENZ, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, Leipzig 1927 (Leopold Voss). Kap. VIII (S. 140 ff.). Dies Buch wird im folgenden MWG. (Leipzig 1927) zitiert werden.

Gleichgewicht $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ ohne Zusatz.

Dies schon früher¹⁾ ermittelte Gleichgewicht wurde zur Grundlage unserer Verschiebungsuntersuchungen gewählt. Um diese Grundlage völlig exakt zu besitzen, bestimmten wir die Isotherme experimentell nochmals in möglichst vielen Punkten.

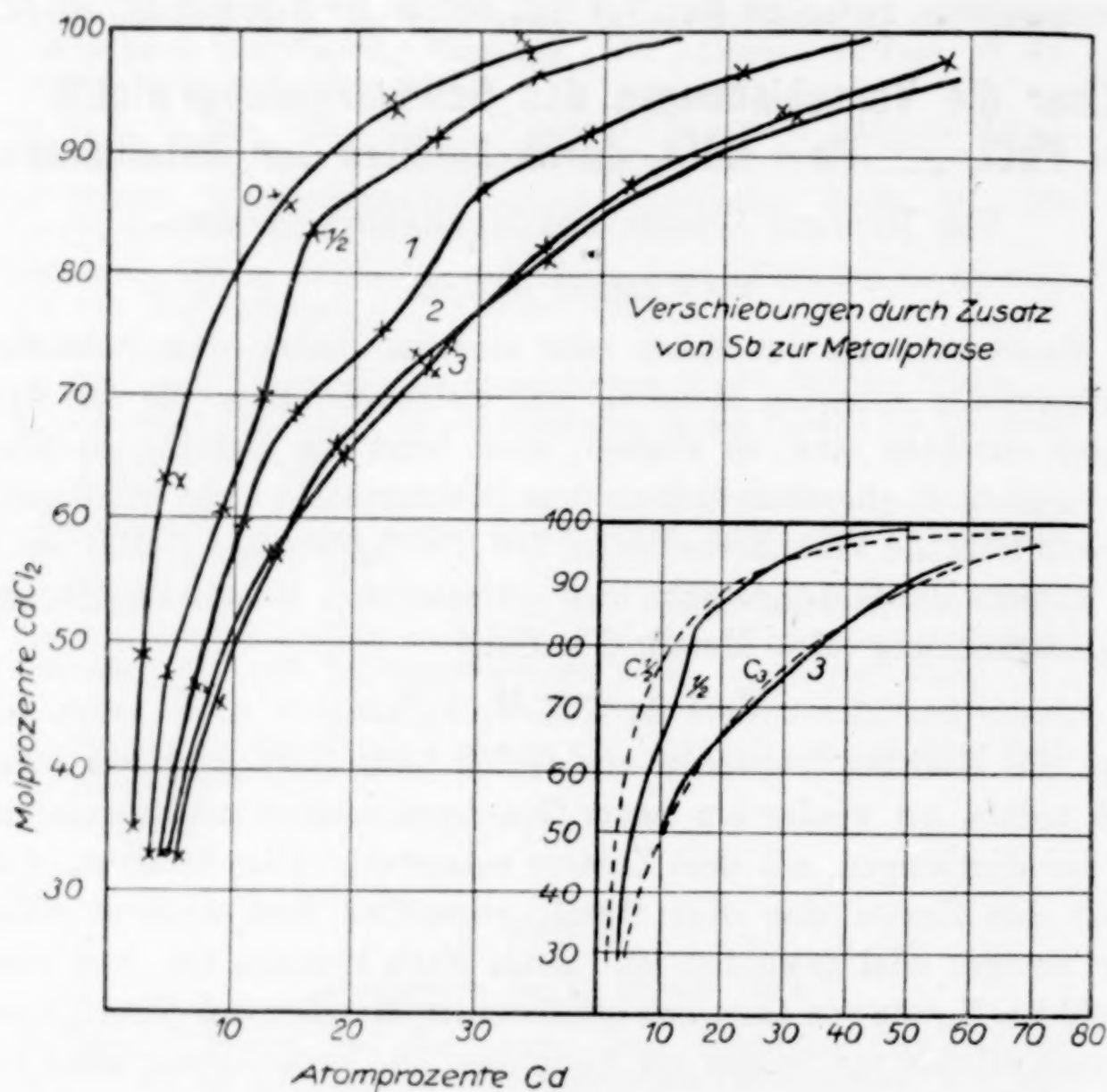


Fig. 1.

Gleichgewicht $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$.

Es ergab sich hierbei eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit den früheren Versuchen, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, in der diese Isotherme mit 0 bezeichnet ist und wobei die mit Kreuzchen bezeichneten Beobachtungen die eigenen sind, während die Kurve sich auf die älteren Angaben bezieht. Wegen der mathematischen Auswertung und zugleich um die Genauigkeit unserer analytischen Methodik darzulegen, ist es erforderlich, die Originalzahlen mit-

¹⁾ MWG. (Leipzig 1927) S. 804 u. 142; LORENZ, FRAENKEL u. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 247.

zuteilen, sie sind in Tabelle 1 enthalten. Die in dieser Tabelle unter „berechnet“ angegebenen Werte sind aus den gefundenen Werten der anderen Phase errechnet (vgl. auch weiter unten S. 5).

Tabelle 1.

$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ ohne Zusätze.

Einwage $\text{PbCl}_2:\text{Cd}$	Atom-% Pb		Mol-% PbCl_2		Einwage $\text{PbCl}_2:\text{Cd}$	Atom-% Pb		Mol-% PbCl_2	
	gef.	ber.	gef.	ber.		gef.	ber.	gef.	ber.
3:1	98,5	100	66,6	67,2	4:5	75,8	—	—	5,3
	98,2	100	66,4	67,3		75,7	—	—	5,5
2:1	97,2	97,2	51,4	51,4		75,8	—	—	5,3
	97,4	96,8	51,6	51,3		76,2	—	—	4,8
3:2	95,2	95,7	36,2	36,5	2:3	66,0	—	—	1,0
	94,2	94,2	37,2	37,2		65,7	—	—	1,4
	95,4	—	—	36,4		66,4	—	—	0,4
5:4	92,8	90,5	27,6	25,8		65,7	—	—	1,5
	92,9	90,9	27,3	25,7		65,3	—	—	2,0
	92,7	—	—	25,8	1:2	50,5	—	—	—
1:1	85,9	—	—	14,1		50,5	—	—	—
	85,6	—	—	14,4		50,4	—	—	—
	86,3	85,4	14,6	13,7	1:3	33,5	—	—	—
	85,5	85,3	14,7	14,5		34,0	—	—	—
	85,7	85,3	14,7	14,3					
	86,0	85,4	14,6	14,0					
	85,8	85,9	14,1	14,2					

Verschiebungen durch Zusätze zur Metallphase.

Als Zusatzmittel wurden Sb und Bi gewählt. Beide reagieren nicht mit der Salzphase. Bi bildet Verbindungen weder mit Pb¹⁾ noch mit Cd²⁾, gemäß den Schmelzdiagrammen.

Sb bildet keine Verbindungen mit Pb³⁾, wohl aber mit Cd.⁴⁾ Bekannt sind, wie man aus den Schmelzdiagrammen ersieht, CdSb und Cd_3Sb_2 (verdecktes Maximum).

¹⁾ A. STOFFEL, Z. anorg. Chem. 53 (1907), 150; A. W. KAPP, Dissertation Königsberg 1901; vgl. auch LANDOLDT-BÖRNSTEIN (Aufl. 1912), S. 660.

²⁾ A. STOFFEL, Z. anorg. Chem. 53 (1907), 149; vgl. auch LANDOLDT-BÖRNSTEIN (Aufl. 1912), S. 658.

³⁾ W. GONTERMANN, Z. anorg. Chem. 55 (1907), 421; vgl. auch LANDOLDT-BÖRNSTEIN (Aufl. 1912), S. 691.

⁴⁾ KURNAKOW u. KONSTANTINOW, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 16; TREITSCHKE, Z. anorg. Chem. 52 (1906), 217; vgl. auch LANDOLDT-BÖRNSTEIN (Aufl. 1912), S. 667.

I. Antimon als Zusatz.

Die Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten:

PbCl_2 von MERCK, das zur Trocknung im Salzsäurestrom geschmolzen war.

Cd, Sb, Bi, alle drei „KAHLBAUM“. —

Die Versuchstemperatur war $650-660^\circ$. Alle Bestandteile waren bei dieser Temperatur geschmolzen. Untersucht wurde die Verschiebung der Punkte, die durch die Einwageverhältnisse $\text{PbCl}_2:\text{Cd}$ wie 3:1, 2:1, 3:2, 5:4, 1:1, 4:5, 2:3, 1:2, 1:3 charakterisiert sind. Es wurden 5 Serien von Versuchen ausgeführt, die sich nur durch die Menge des Zusatzes unterscheiden. Der Metallphase wurden pro Grammatom Metall $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3, 4 Grammatome Sb zugeführt, z. B. wurden eingewogen 0,015 Mol PbCl_2 , 0,01 Grammatome Cd, 0,005 Grammatome Sb bei Serie 1, 0,01 Grammatome Sb, 0,02 Grammatome Sb, 0,03 Grammatome Sb, 0,04 Grammatome Sb bei den folgenden Serien. Die Einwage wurde in ein Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase eingeschmolzen, 15 Minuten im Schüttelofen¹⁾ bei $650-660^\circ$ geschüttelt und in Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt. Dabei war zu bemerken, daß die Salzphase keine klare Schmelze bildete, sondern durch Metallnebel getrübt war. Zur Analyse war sie darum nicht geeignet. Eine Trennung des Salzes vom Nebel durch Lösung in Wasser wurde unbrauchbar gefunden, da das feinverteilte Metall mit der Salzlösung reagieren kann und man daher nicht die ursprüngliche Zusammensetzung der Salzphase findet. Auch das Gewicht des Regulus konnte zur Berechnung der Zusammensetzung nicht benutzt werden, da das Gewicht des Nebels nicht ermittelt werden konnte. Darum mußte in der Metallphase Pb und Cd analytisch bestimmt werden.

Der Regulus wurde von der mehr oder weniger grauen Salzphase befreit, gewogen und zerkleinert, bei hohem Sb-Gehalt ließ er sich pulvern. Etwa 1 g des Metallpulvers wurde in ein Schiffchen gegeben und in einem elektrischen Ofen bei etwa 230° ein mit Brom beladener Kohlensäurestrom (mit konz. H_2SO_4 getrocknet) darübergeleitet. Dadurch wurde Sb als SbBr_3 abdestilliert und im Schiffchen blieb Pb und Cd zum Teil als Metall, zum Teil als Bromid zurück. Die Temperatur des elektrischen Ofens wurde nicht

¹⁾ MWG. (Leipzig 1927), S. 80.

höher als 230° gewählt, damit nicht die Analyse infolge von zu heftiger Reaktion verspritzt. Nach 3—5stündiger Behandlung im Bromkohlsäurestrom war alles SbBr_3 abdestilliert. Der Rückstand wurde in konz. HCl gelöst, von etwa noch vorhandenem Sb abdekantiert, zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und Pb als PbSO_4 bestimmt. Im Filtrat wurde Cd mit K_2CO_3 gefällt, nach dem Absitzen auf dem Sandbad filtriert und zu CdO verglüht. Aus der Zusammensetzung der Metallphase wurde die der Salzphase errechnet. Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel.

Versuch 191. $\text{PbCl}_2 : \text{Cd} : \text{Sb} = 3 : 2 : 2$.

Einwage	4,1715 g PbCl_2	1,124 g Cd	1,202 g Sb
	= 0,015 Mol	= 0,01 Grammatom	= 0,01 Grammatom.
Gewicht des Regulus: 3,1001 g.			
Analysenergebnis in der Metallphase:			
	PbSO_4 gefunden	0,9938 g	1,0592 g
	CdO gefunden	0,0532 g	0,0542 g
daraus errechnet sich			
	g Pb	0,6789 g	0,7236 g
	g Cd	0,0466 g	0,0475 g
gefunden	Atom-% Pb	88,8	89,2
	Atom-% Cd	11,2	10,8
daraus errechnet sich			
	Mol-% PbCl_2	40,8	40,5
	Mol-% CdCl_2	59,2	59,5
aus der gefundenen Zusammensetzung berechnetes Gewicht der Metallphase . .			
		3,1676 g	3,1588 g
Gewicht des Regulus			
		3,1001 g	3,1001 g
berechnetes Gewicht des Nebels			
		0,0675 g	0,0587 g
Nebel in % vom Gewicht der Metallphase .			
		2,1 %	1,9 %

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2—6 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Metallphase mit $\frac{1}{2}$ fach. Zusatz von Sb .

Einwage $\text{PbCl}_2 : \text{Cd}$	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl_2 berechnet	Einwage $\text{PbCl}_2 : \text{Cd}$	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl_2 berechnet
3 : 1	96,6	67,8	4 : 5	73,4	8,3
	97,1	67,6		73,3	8,4
2 : 1	95,4	52,3	2 : 3	64,8	2,8
	95,1	52,5		64,6	3,1
3 : 2	90,5	39,7	1 : 2	64,5	3,2
	91,0	39,3		50,2	—
5 : 4	87,6	29,9	1 : 3	50,2	—
	87,6	29,9		35,4	—
1 : 1	83,8	16,2		35,3	—
	83,6	16,4			

Tabelle 3.

Metallphase mit 1 fach. Zusatz
von Sb.

Einwage PbCl ₂ :Cd	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl ₂ berechnet
3 : 1	95,4 96,7	68,2 67,8
2 : 1	93,0 92,9	53,5 53,5
3 : 2	88,8 89,2	40,8 40,5
5 : 4	85,4 85,5	31,7 31,6
1 : 1	77,0 76,7	23,0 23,3
4 : 5	69,9 69,8	12,6 12,7
2 : 3	61,4 61,2	7,9 8,2
1 : 2	48,3 48,5	3,4 3,0
1 : 3	33,8 33,6	— —

Tabelle 4.

Metallphase mit 2 fachem Zusatz
von Sb.

Einwage PbCl ₂ :Cd	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl ₂ berechnet
3 : 1	95,6 96,1	68,1 68,0
2 : 1	91,4 91,5	54,3 54,3
3 : 2	87,2 87,2	41,9 41,9
5 : 4	81,3 81,6	34,9 34,7
1 : 1	74,1 73,6	25,9 26,4
4 : 5	65,7 65,3	17,9 18,4
2 : 3	58,1 58,6	12,8 12,1
1 : 2	46,0 45,7	8,0 8,6
1 : 3	32,5 27,1	2,6 18,8

Tabelle 5.

Metallphase mit 3 fachem Zusatz von Sb.

Einwage PbCl ₂ :Cd	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl ₂ berechnet	Einwage PbCl ₂ :Cd	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl ₂ berechnet
3 : 1	95,5 94,2	68,2 68,6	4 : 5	64,9 65,3	18,9 18,3
2 : 1	91,4	54,3	2 : 3	57,8 57,9	13,3 13,2
3 : 2	86,4 86,4	42,4 42,4	1 : 2	46,0 44,9	8,0 10,2
5 : 4	82,0 82,3	34,4 34,2		46,4 45,9	7,2 8,2
1 : 1	70,8 74,1 73,1 73,9 74,4	29,2 25,9 26,9 26,1 25,6	1 : 3	32,0	4,0

Tabelle 6.

Metallphase mit 4 fachem Zusatz von Sb.

Einwage $\text{PbCl}_2 : \text{Cd}$	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl_2 berechnet	Einwage $\text{PbCl}_2 : \text{Cd}$	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl_2 berechnet
3 : 1	94,4 94,3	68,5 68,4	4 : 5	61,5 65,6	23,1 18,0
2 : 1	90,8 91,1	54,8 54,4	2 : 3	53,3 56,2 53,3 57,1	19,9 15,6 20,1 14,4
3 : 2	84,4 85,3	43,5 43,1	1 : 2	44,6 43,0 46,0 46,4	10,8 14,0 8,0 7,2
5 : 4	81,5 81,9 78,7 76,5	34,8 34,5 37,0 38,8	1 : 3	31,6 30,5 29,6 30,7 43,8 43,7	5,2 8,4 11,2 8,0 0 0
1 : 1	71,5 72,4 71,8 74,9 73,4	28,5 27,6 28,2 25,1 26,6			

Die Verschiebung.

Der Verlauf der Verschiebungen ist ohne weiteres aus den in Fig. 1 eingezeichneten Isothermen ersichtlich. Bei dem vierfachen Zusatz ist die Abweichung der einzelnen Beobachtungen so groß, daß die verschobene Isotherme nicht mehr genau bestimmbar ist. Wie aus dem oberen Teil der Figur ersichtlich, erfolgt eine allmähliche Ablösung der Kurven von jener Ordinate, der die Gleichgewichtsisotherme des zusatzlosen Systems am nächsten liegt. Die Verschiebung erfolgt mit steigendem Antimongehalt der Metallphase im Sinne der Gleichung



von rechts nach links; es wird also mit steigendem Antimongehalt Pb gegenüber Cd immerfort weniger edel, umgekehrt wird Cadmium durch den Antimonzusatz gegen Blei edler. Auf den Isothermen bei $\frac{1}{2}$ - und 1 fachem Zusatz machen sich eigentümliche Knicke bemerkbar, die wir anfangs für Beobachtungsfehler hielten, deren Auftreten sich jedoch noch nicht geklärt hat. Wesentliche analytische Fehler waren nicht ohne weiteres anzunehmen.

Die Angleichung.

Weniger gut als die Verschiebung ist die Angleichung der Isotherme durch den Zusatz auf dem oberen Teil der Fig. 1 zu

Tabelle 7.

$$\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$$

ohne Zusatz

Der Kurve entnommen		
Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
98,2	67,0	0,03721
97,8	58,5	0,03171
97,2	51,0	0,02998
96,5	44,1	0,02861
95,4	36,8	0,02808
94,2	31,0	0,02766
92,6	26,0	0,02808
90,0	20,0	0,02778
86,1	14,0	0,02628A
81,3	9,0	0,02275
76,0	5,1	0,01697
71,2	2,8	0,01165
66,0	1,1	0,00573
62,0	0,2	0,00123

Tabelle 8.

Metallphase mit $\frac{1}{2}$ fachem
Sb-Zusatz

Der Kurve entnommen		
Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
98,8	67,7	0,06929
96,0	59,0	0,05996
95,2	52,5	0,05573
93,4	46,0	0,0602
91,0	39,7	0,06511
89,3	34,9	0,06424
87,6	30,0	0,06067
85,7	22,9	0,04956
83,7	16,3	0,03792A
78,6	11,8	0,03643
73,5	8,3	0,03263
68,9	5,4	0,02577
64,5	3,1	0,01761
58,5	1,3	0,00934
51,0	0,1	0,00096

Tabelle 9.

Metallphase mit 1 fachem Sb - Zusatz

Der Kurve entnommen		
Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
96,0	68,0	0,08854
94,8	61,0	0,08579
93,0	53,5	0,08660
91,0	46,4	0,08562
89,1	40,6	0,08362
87,3	35,7	0,08077
85,4	31,7	0,07935
81,2	27,0	0,08563
76,9	23,1	0,09023A
73,3	17,3	0,0762
69,8	12,6	0,06237
65,4	10,0	0,05878
61,2	8,0	0,05513
55,5	5,8	0,04937
48,5	3,4	0,03737
41,7	1,5	0,02129
35,0	0,2	0,00372

Tabelle 10.

Metallphase mit 2 fachem Sb - Zusatz

Der Kurve entnommen		
Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
95,8	68,2	0,0940
94,0	60,9	0,0994
91,8	54,2	0,1057
89,5	47,9	0,1079
86,8	42,2	0,111
84,3	38,5	0,1166
81,7	35,0	0,1206
77,7	30,4	0,1254
73,8	26,2	0,1260A
69,8	22,1	0,1227
65,6	18,1	0,1159
61,7	15,2	0,1113
58,0	12,7	0,1053
52,0	9,8	0,1003
46,3	7,5	0,0940
39,1	4,8	0,0785
32,5	2,6	0,0554

erkennen. Um sie deutlicher hervortreten zu lassen, sind in dem unteren Teil der Fig. 1 die Isothermen $\frac{1}{2}$ und 3 nochmals (in zur Hälfte verkleinertem Maßstabe) eingezeichnet mit den dazugehörigen symmetrischen Hyperbeln des idealen MWG. mit den Konstanten $C_{\frac{1}{2}} = 0,036$ und $C_3 = 0,111$. Inwieweit die Angleichung

Tabelle 11.
Metallphase mit 3-fachem Sb-Zusatz.

Der Kurve entnommen			Der Kurve entnommen		
Atom-% Pb	Mol-% PbCl_2	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$	Atom-% Pb	Mol-% PbCl_2	$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
95,0	68,1	0,1124	69,9	22,0	0,1215
93,4	61,1	0,111	65,2	18,4	0,1204
91,4	54,4	0,1123	61,3	15,5	0,1158
89,1	48,3	0,1143	57,9	13,2	0,1106
86,4	42,4	0,1159	51,7	10,0	0,1038
84,1	37,8	0,1149	46,2	7,7	0,0972
82,0	34,2	0,1141	40,2	5,8	0,0916
78,6	30,2	0,1178	32,0	4,0	0,0885
74,3	25,7	0,1196 A			

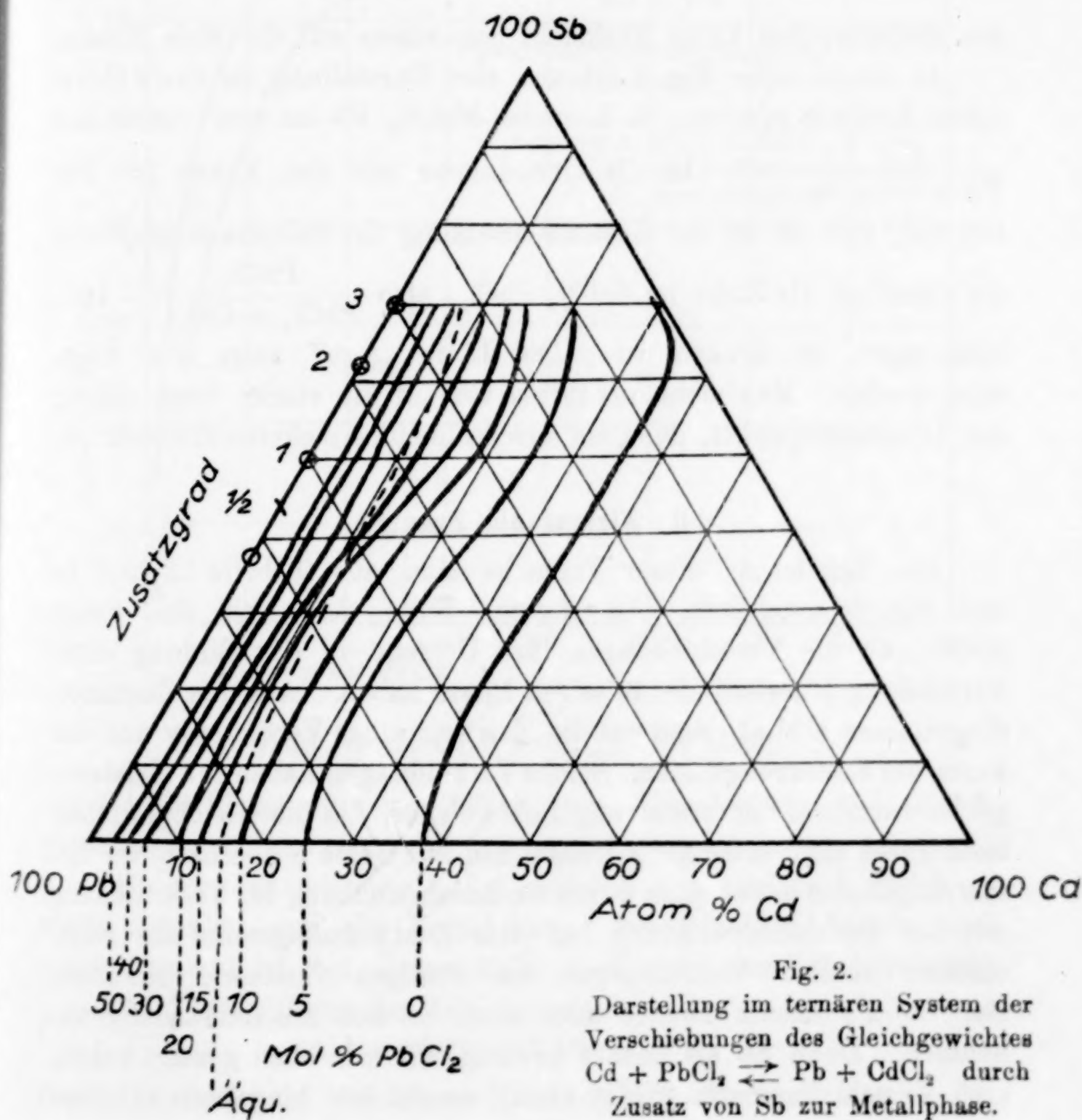


Fig. 2.
Darstellung im ternären System der
Verschiebungen des Gleichgewichtes
 $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$ durch
Zusatz von Sb zur Metallphase.

quantitativ erfolgt, ist aus den Tabellen 7—11 erkennbar, in denen für die verschiedenen Zusatzgrade die Werte von C nach der Formel des idealen MWG. (in Molenbruchform)

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C$$

berechnet sind. Es bedeutet x = Atombruch Cd, $1-x$ = Atombruch Pb; y = Molenbruch CdCl_2 , $1-y$ = Molenbruch PbCl_2 .

Der Buchstabe A in den Tabellen bedeutet den Äquivalenzpunkt.

Darstellung der Isothermen als ternäres System.

In Fig. 1 und ebenso in den Tabellen ist unter Mol-% Pb verstanden der Bruch $\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Cd}} \cdot 100$, d. h. es ist bei der Darstellung des Molenbruches keine Rücksicht genommen auf die Mole Zusatz.

In vorstehender Fig. 2 ist nun eine Darstellung im VAN'T HOFF'schen Dreieck gegeben, d. h. unter Mol-% Pb ist nun verstanden $\frac{\text{Pb}}{\text{Pb} + \text{Cd} + \text{Sb}} \cdot 100$. In die Grundebene mit den Ecken 100 Pb, 100 Cd, 100 Sb ist die Zusammensetzung der Salzphase projiziert, die räumlich als Höhe in Mol-% PbCl_2 , also $\frac{\text{PbCl}_2}{\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2} \cdot 100$, aufgetragen zu denken ist. Die Linie „Äqu“ zeigt die Äquivalenzpunkte. Man sieht aus ihrem Verlauf die starke Verschiebung der Äquivalenzpunkte, denn sie durchschneidet mehrere Höhenlinien.

II. Wismut als Zusatz.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus Tabelle 12 und 13 und Fig. 3 ersichtlich. An diesem Falle läßt sich die Frage prüfen, ob die Verschiebungen ihre Ursache in der Bildung einer Verbindung innerhalb der flüssigen Phase haben. Aus den Zustandsdiagrammen schließt man auf die Existenz einer Verbindung aus der Form der Erstarrungslinien. Solche Verbindungen haben ihr Existenzgebiet unterhalb der Erstarrungslinien sicher. Da die Gleichgewichtsisothermen sich unter allen Umständen auf Gebiete oberhalb der Erstarrungslinien beziehen, so würde ein Zusammenhang der Verschiebung mit der Verbindungsbildung auf dem Zustandsdiagramm die Fortexistenz solcher Verbindungen im flüssigen Zustande beweisen. Bei Sb als Zusatz könnte man einen solchen Zusammenhang annehmen. Denn Sb als Zusatz bewirkt, wie wir oben gezeigt haben, eine Verschiebung und bildet auch, worauf wir hingewiesen haben

(vgl. o. S. 3), mit einer der beiden Komponenten, nämlich mit Cd, Verbindungen. Bei Bi als Zusatz zu einer mit den Salzen im chemischen Gleichgewicht befindlichen Phase aus Pb und Cd zeigt sich jedoch ein solcher Zusammenhang nicht. Unter seiner Voraussetzung müßte man erwarten, daß Bi keine Verschiebung hervorruft, da es nach den Zustandsdiagrammen weder mit Pb noch mit Cd eine Verbindung bildet. Trotzdem bewirkt der Zusatz von Bi zu

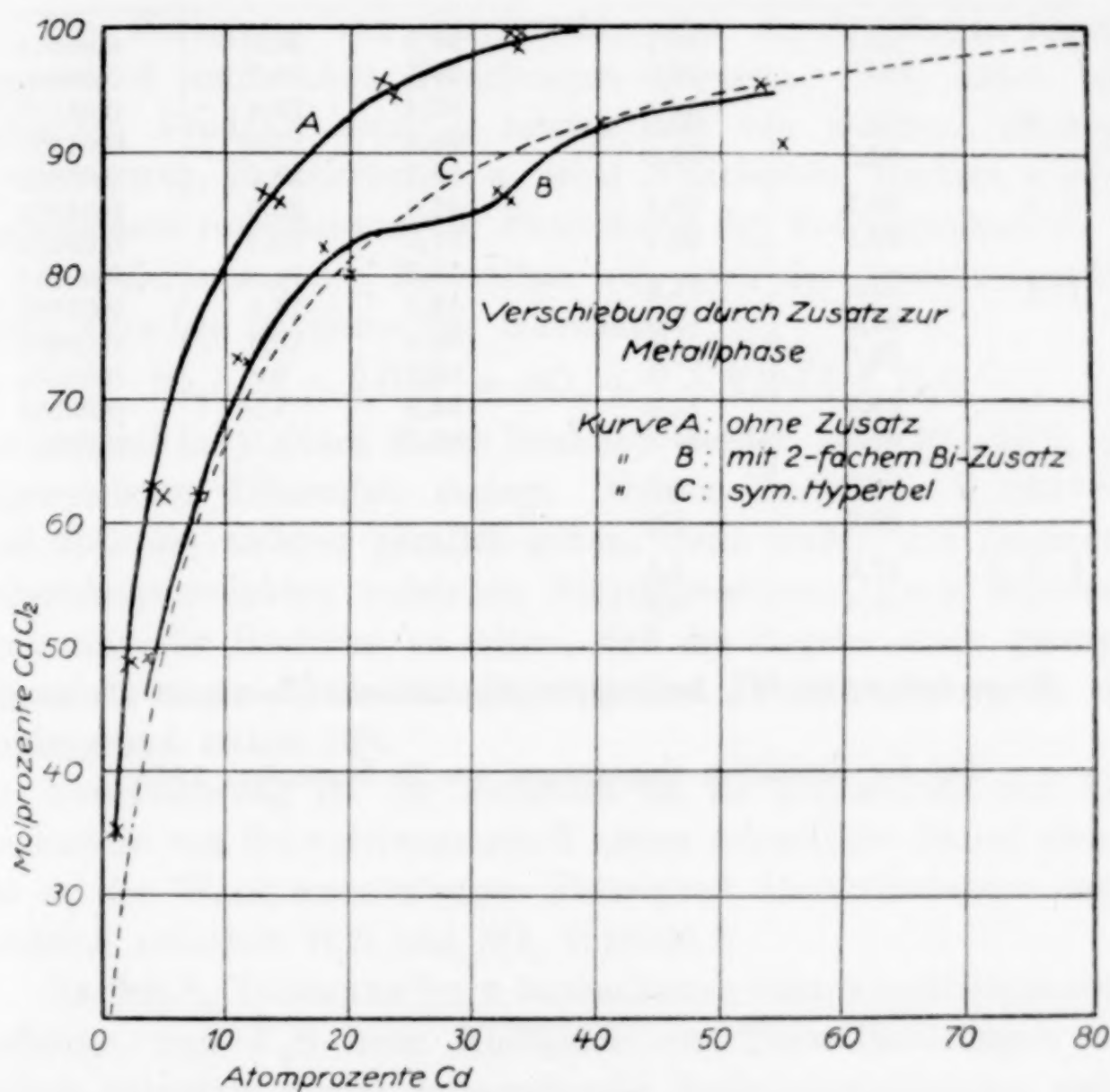


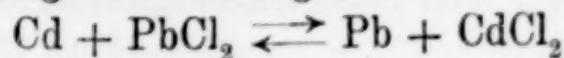
Fig. 3.

Gleichgewicht $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CdCl}_2$.

der Pd-Cd-Phase, wie ersichtlich, eine Verschiebung des Gleichgewichts.

Mit der Verschiebung findet zugleich eine gewisse Angleichung statt, die aber, weil die Verschiebung bei 2-fachem Zusatz noch nicht maximal ist, bei diesem Falle noch nicht deutlich hervortritt.

Die Verschiebung des Gleichgewichts



durch Bi findet in derselben Richtung wie durch Sb statt. Der

Zusatz vermindert die Edelkeit des Pb und vermehrt diejenige des Cd.

Tabelle 12.

Metallphase mit 2 fachem Bi-Zusatz.

Einwage PbCl ₂ :Cd	Atom-% Pb gefunden	Mol-% PbCl ₂ berechnet
2 : 1	95,8	52,1
	96,1	52,0
3 : 2	92,2	38,5
	92,5	38,3
5 : 4	89,7	28,2
	89,1	28,7
1 : 1	82,5	17,5
	82,0	18,0
	80,0	20,0
4 : 5	68,8	14,0
	68,7	14,1
2 : 3	60,9	8,6
	60,8	8,8
1 : 2	47,6	4,8
	45,4	9,2

Tabelle 13.

Metallphase mit 2 fachem Bi-Zusatz.

Der Kurve entnommen		$C = \frac{x(1-y)}{(1-x)y}$
Atom-% Pb	Mol-% PbCl ₂	
96,0	52,0	0,04514
94,1	44,7	0,06380
92,4	38,4	0,05127
90,8	33,0	0,04990
89,2	28,6	0,04850
86,0	23,0	0,04863
81,5	18,5	0,05153
75,0	15,8	0,06255
68,8	14,0	0,07382
65,0	10,9	0,06587
60,9	8,6	0,06041
54,8	7,0	0,06208
47,2	5,5	0,06511

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

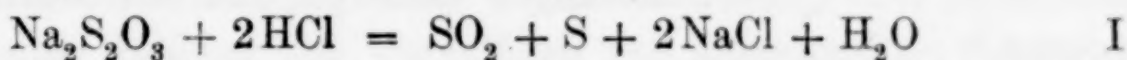
Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1928.

Über die Zersetzung von Thiosulfat durch Salzsäure.

VON ORTWIN VON DEINES.

Die Zerlegung von Natriumthiosulfat durch Säuren ist der Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen. Die dabei entstehenden Produkte sind in letzter Zeit von RASCHIG, FÖRSTER, KURTENACKER, RIESENFELD u. a. nebst Mitarbeitern studiert worden. Insbesondere interessierte die Entstehung der Polythionsäuren.

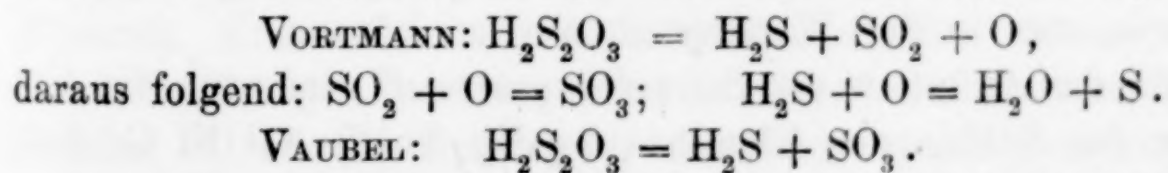
Die Zerlegung des Thiosulfats soll nach der Ansicht verschiedener Forscher im Sinne der Gleichung



vor sich gehen.¹⁾ Nach dieser Reaktion werden etwa 80—90% des angewendeten Thiosulfats zerlegt. Diesem Zerfall zu S und SO₂ muß aber ein anderer parallel gehen, denn außer den genannten Zersetzungsprodukten entstehen Polythionsäuren. Nach RASCHIG²⁾ kann man die Reaktion so leiten, daß die Zugabe einer geringen Menge arseniger Säure die Bildung der Pentathionsäure in den Vordergrund treten läßt.

Voraussetzung für ihr Auftreten ist im allgemeinen das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure; ebenso wie in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit Pentathionsäure durch Reaktion zwischen H₂S und SO₂ entsteht.³⁾

VAUBEL⁴⁾, VORTMANN⁵⁾ u. a. beobachteten bereits vorübergehendes Auftreten von H₂S beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen und stellten vermutungsweise entsprechende Reaktionsgleichungen auf:



In diesen Gleichungen erscheint SO₃ und freier Sauerstoff. Schwefelsäure in frisch angesäuerten Thiosulfatlösungen ist von allen

¹⁾ Z. B. RIESENFELD u. GRÜNTAL, Medd. Nobelinst. 6 (1924), No. 9.

²⁾ RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 275.

³⁾ Über die Entstehungsmöglichkeit nach: $\text{SSO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ vgl. S. 16.

⁴⁾ VAUBEL, Ber. 22 (1889), 1686.

⁵⁾ VORTMANN, Ber. 22 (1889), 2307.

Autoren, die sich mit dem Zerfall der Thiosulfate befaßt haben, nur in Spuren gefunden worden.¹⁾ Wir können zeigen, daß Indigolösung, die vor dem Ansäuern einer Thiosulfatlösung zugesetzt ist, entfärbt wird; das wäre unmöglich, wenn primär Sauerstoff entstünde.

Die obigen Gleichungen und die daraus abgeleiteten können also den tatsächlichen Vorgängen nicht entsprechen.

Wir müssen also einen anderen Zerfall des Thiosulfats suchen, bei dem wohl H_2S , aber keine Schwefelsäure oder Sauerstoff entsteht. Denn, gelingt es Schwefelwasserstoff oder einen Abkömmling des Schwefelwasserstoffs in salzsauren Thiosulfatlösungen zu fassen, oder das Auftreten von Schwefelwasserstoff einwandfrei zu deuten, so wird das Entstehen von Pentathionsäure, da SO_2 in der angesäuerten Thiosulfatlösung genügend zur Verfügung steht, erklärt.

Nach unseren Versuchen konnten wir Wasserstoffpersulfid beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen isolieren und als solches identifizieren.²⁾

Der Einfachheit halber sei der Handversuch mitgeteilt: Löst man 15,7 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ in 25 cm³ H_2O und gibt, nachdem die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat, in einem Guß 10 cm³ 20%ige Salzsäure hinzu, so scheidet sich unter starker Trübung der Lösung nach einigen Minuten ein großer Öltropfen ab. Dekantiert man und wäscht das Öl mehrmals mit Wasser, um die Säure zu entfernen, erhält man ein träg fließendes Wasserstoffpolysulfid, das beim Verkochen mit Wasser eine sehr charakteristische Reaktion zeigt: Unter plötzlicher Abgabe von reichlichen Mengen Schwefelwasserstoff zerfällt das Öl, und fester Schwefel bleibt zurück. Das Öl wurde als Wasserstoffpersulfid, in dem viel Schwefel gelöst ist, identifiziert.

Schwefelwasserstoff bzw. Persulfid reagiert mit dem in den angesäuerten Thiosulfatlösungen vorhandenen SO_2 zu Polythionat (Pentathionat) wie etwa in der WACKENRODER'schen Lösung.

Durch das Auftreten von Schwefelwasserstoff wird auch die Abscheidung der Sulfide der Elemente Ag Hg Au Zn Cd Ni Co Fe^{II} Pb Cu Sb As Bi Mn bei der Reaktion ihrer Salze mit Thiosulfat zwanglos erklärt, während die Abscheidung der Sulfide beim Zerfall der Thioschwefelsäure in S und SO_2 trotz der großen Reaktivität feinst verteilten Schwefels kaum plausibel deutbar ist.

¹⁾ Z. B. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 276 oder quant. Best. nach RIESENFELD. ABEGG-AUERBACH IV, 1 S. 516.

²⁾ Erscheint demnächst in Z. anorg. u. allg. Chem.

Durch unsere Versuche ist Wasserstoffpersulfid als wesentliche Komponente bei der Zerlegung der Thiosulfate durch Salzsäure festgestellt. Es entsteht nun die Frage, wie Wasserstoffpersulfid bei dieser Reaktion gebildet wird.

Eine Reaktion: $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$,

Bildung von H_2S_2 neben Dithionsäure kommt nicht in Frage, weil keiner der Forscher, die den Zerfall des Thiosulfats studiert haben, Dithionsäure fand und Dithionsäure selbst beim Kochen mit Salzsäure nur langsam zerstört wird, also hätte gefunden werden müssen. Wir haben Dithionsäure nicht nachweisen können. Auch in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit tritt sie nicht auf.

Eine Reaktion: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$

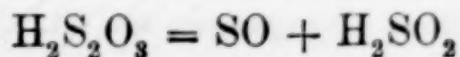
kommt, wie wir schon zeigten, nicht in Frage.¹⁾

Nach dieser Gleichung wäre sonst die Persulfidbildung analog der bekannten Bildung von Persulfiden aus angesäuertem Schwefelnatrium erklärbar, zumal freier Schwefel nach der Zerfallsgleichung I zur Verfügung steht. Da aber die Gleichung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4$ wegen Fehlens der entsprechenden Mengen Schwefelsäure nicht gelten kann, ist auch diese Möglichkeit der Erklärung des Entstehens der Wasserstoffpersulfide ausgeschaltet.

Wie wir durch Versuche gezeigt haben, bleibt die Reduktion von SO_2 mit einem starken Reduktionsmittel wie H_3PO_2 nicht bei der Stufe des Hydrosulfits stehen, sondern geht bis zum Wasserstoffpersulfid.²⁾

Wenn nun in der Thiosulfatlösung beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure intermediär ein starkes Reduktionsmittel entsteht, so wäre bei seiner Einwirkung auf die nach Gleichung I vorhandene schweflige Säure auch hier die Entstehung von Wasserstoffpersulfiden denkbar.

Es liegt nahe, in Übereinstimmung mit RASCHIG, RIESENFELD, FÖRSTER, KURTENACKER u. a. anzunehmen, daß in angesäuerten Thiosulfatlösungen vorübergehend in einer oder anderer Form das Radikal SO oder Sulfoxylsäure, die beide starke Reduktionsmittel sein müssen, entsteht. Es müßte Thiosulfat nach der Gleichung:



zerfallen, so daß durch die Einwirkung von SO bzw. H_2SO_2 auf SO_2 , analog wie bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf SO_2 , Wasserstoffpersulfid entsteht.

¹⁾ Vgl. S. 13.

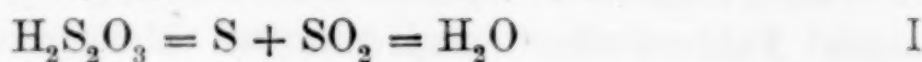
²⁾ v. DEINES, Lieb. Ann. 440 (1924), 213.

Selbst wenn man erwartet, daß bei der Zerlegung des Thiosulfats die Reduktion von schwefliger Säure zu hydroschwefliger Säure als Zwischenprodukt führt, so würde die Reaktion auf dieser Stufe nicht stehen bleiben können, weil $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ sofort durch Salzsäure gespalten wird und selbst Wasserstoffpersulfide liefert, wie wir gezeigt haben.¹⁾

Aber auch Sulfoxylsäure liefert bei der Einwirkung von Salzsäure Persulfide, wie unsere Versuche der Zerlegung des Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylats (Rongalit) zeigten.¹⁾

Daß den Salzen der hydroschwefligen Säure und der Sulfoxylsäure (Rongalit) das Radikal SO in irgendeiner Form zugrunde liegt, dürfte unbestritten sein. Wie kann aber aus diesen Salzen Persulfid entstehen? Doch wohl nur durch Reduktion von SO_2 über einen Zwischenkörper vom Typ SO.

Unsere Versuche lassen das Auftreten von SO und Sulfoxylsäure als intermediäre Zersetzungsprodukte beim Zerfall der Thiosulfate durch Salzsäure wahrscheinlich erscheinen.²⁾ Dann würde Thiosulfat bei der Zerlegung mit Salzsäure außer nach:



primär nach:

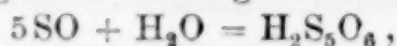


zerfallen und es würden nach der letzten Gleichung sekundär u. a. H_2S_x , H_2S und S geliefert werden, wobei durch Wechselwirkung zwischen den Schwefelwasserstoffen und schwefliger Säure Pentathionsäure und Polythionate entstehen.³⁾

¹⁾ Erscheint demnächst in Z. anorg. u. allg. Chem.

²⁾ Vgl. z. B. FÜRSTER u. MOMMSEN, Ber. 57 (1924), 258, die dem SO eine maßgebende Rolle beim Aufbau der Polythionate zuschreiben.

³⁾ Dabei darf die von RASCHIG (Schwefel- und Stickstoffstudien S. 284, 285, 288) als möglich angegebene Bildung von Pentathionsäure nach



die auch nach der von uns angegebenen Gleichung des Thiosulfatzerfalls möglich ist, nicht unerwähnt bleiben.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

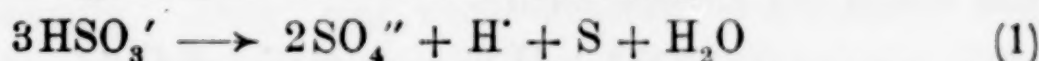
Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1928.

Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. VI. Über die Selbstersetzung wäßriger Bisulfitlösungen.

Von F. FOERSTER und E. HAUFÉ.

Mit 5 Figuren im Text.

Die im Endergebnis im Sinne der Gleichung



verlaufende Selbstersetzung der Bisulfitlösungen ist vor einiger Zeit von dem einen von uns auf Grund von Versuchen von O. DROSSBACH und von W. SEIDEL eingehend verfolgt worden.¹⁾ Dabei zeigte sich, daß sie sich in zwei zeitlich ziemlich scharf getrennten Phasen abspielt, in deren erster Sulfat und Thiosulfat bzw. Polythionate entstehen und das angewandte Bisulfit fast restlos verschwindet, und in deren zweiter das Thiosulfat bzw. die Polythionate sich in Sulfat und Schwefel unter vorübergehender Neubildung von Sulfit-schwefel umwandeln. Die erste Phase wird durch Selen katalytisch stark beschleunigt; nach ihrem Ablauf ist das dabei wirksam gewesene Selen quantitativ wieder abgeschieden. Für die Theorie des Mechanismus des Zerfalls von Bisulfitlösungen und ihre katalytische Beeinflussung durch das Selen kommt also nur die erste Phase des Reaktionsverlaufs in Betracht, während die zweite durch die Vorgänge bei der Selbstersetzung des Thiosulfats bzw. der Polythionate beherrscht wird. Diese dürften durch die seitdem von dem einen von uns mit R. VOGEL²⁾ und mit K. CENTNER³⁾ mitgeteilten Untersuchungen im wesentlichen klargelegt sein, soweit es nicht schon durch die älteren Untersuchungen von H. DEBUS⁴⁾ und von E. HEINZE⁵⁾ geschehen ist.⁶⁾

¹⁾ F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH u. W. SEIDEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 280.

²⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 161.

³⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 45.

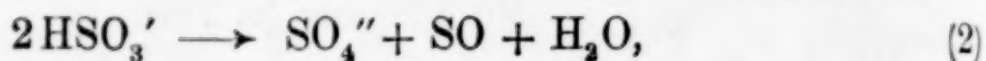
⁴⁾ H. DEBUS, Lieb. Ann. 244 (1888), 76.

⁵⁾ E. HEINZE, Journ. prakt. Ch. 99 (1919), 109.

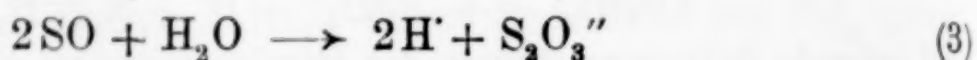
⁶⁾ Auf die in der letzten Zeit von H. BASSETT u. R. G. DURRANT (Journ. Chem. Soc. 1927, 1402) mitgeteilten Untersuchungen wird in Mitt. VIII eingegangen werden.

Die in der früheren Arbeit für den Mechanismus der Selbstzersetzung der Bisulfite gegebene Deutung beanspruchte nur den Wert einer vorläufigen Arbeitshypothese; die genauere und vertiefte Durcharbeitung der Erscheinungen wurde als noch erforderlich bezeichnet, da manche, zunächst nur flüchtig untersuchten Einzelheiten der Vorgänge sich dieser Arbeitshypothese nicht zu fügen schienen.

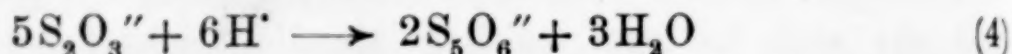
Die Deutung der Vorgänge wurde darin gesucht, daß als primärer Vorgang der Zerfall des Bisulfitanions in eine höhere und eine niedere Oxydationsstufe des Schwefels angenommen wurde:



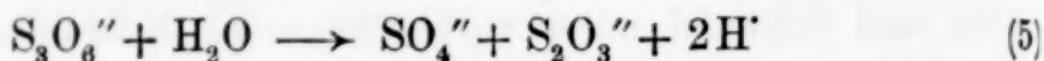
von denen SO alsbald nach



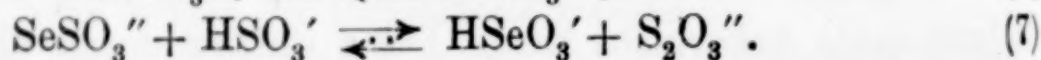
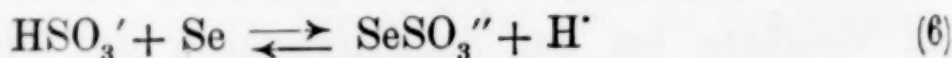
Thiosulfat bildet. Dieses bleibt je nach der vorhandenen H' -Konzentration entweder erhalten, oder es bildet nach



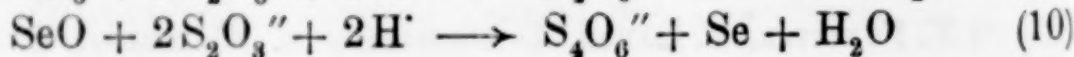
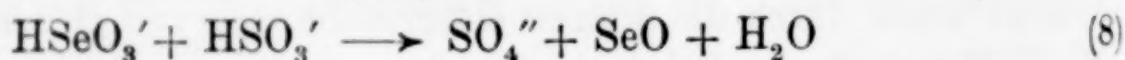
Pentathionat. Durch die noch übriggebliebenen HSO_3' wird letzteres zu Tetrathionat und Trithionat unter Rückbildung von H' und $\text{S}_2\text{O}_3''$ abgebaut und Trithionat gibt nach



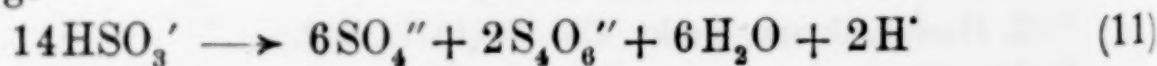
aufs neue Sulfat und wiederum $\text{S}_2\text{O}_3''$ und H' , die nach (4) immer wieder Pentathionat bilden. Diese Vorgangsreihe verläuft aber, da vor allem Vorgang (2) sehr träge ist, nur langsam. Die katalytische Beschleunigung, die das Selen dabei bewirkt, wurde darin erblickt, daß es zunächst mit Bisulfit Selenosulfat, bzw. Biselenit und Thiosulfat bildet:



Das Biselenit vermag sowohl HSO_3' wie $\text{S}_2\text{O}_3''$ nach den als sehr schnell bekannten Vorgängen



zu oxydieren und Selen zurückzubilden. Die Gesamtheit dieser bei Gegenwart von Se sich abspielenden Vorgänge wurde dann in die Gleichung:



zusammengefaßt. Mit dieser stimmte aber weder der am Ende der ersten Phase bei der Wiederabscheidung des Selens beobachtete

Rückgang der gegen Phenolphthalein sich ergebenden Acidität noch das Verhältnis von Sulfat- und Polythionat-Schwefel befriedigend überein. Ersterer wurde zu groß, letzteres zu stark zugunsten des Sulfats verschoben gefunden; auch zeigte die qualitative Untersuchung der Polythionate erhebliche, im Verlaufe der Umsetzung zunehmende Mengen von Trithionat an. Eine erneute Untersuchung dieser Verhältnisse war daher geboten. Dazu kam, daß die früheren Versuche bei Gegenwart von Selen einen autokatalytisch beschleunigten Verlauf der Bisulfitersetzung angedeutet aber noch nicht sichergestellt hatten, dem die gegebene Deutung noch nicht gerecht wurde; auch nach dieser Richtung waren neue Versuche notwendig. Dies war auch deshalb erwünscht, weil C. SANDONNINI¹⁾, der gleichzeitig mit uns die katalytische Einwirkung des Selens auf die Bisulfitersetzung untersucht hat, in einigen wichtigen Punkten von unseren früheren Ergebnissen etwas abweichende Befunde mitteilt.

Unter diesen Gesichtspunkten sind die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen²⁾ vorgenommen worden; sie sind später durch einige von den Herren E. NOACK und A. HORNIG ausgeführten Versuche ergänzt worden, denen für ihre wertvolle Mitwirkung auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen sei.

1. Die Ausführungsweise der Versuche und die angewandten analytischen Verfahren.

Für die Untersuchung bedurfte es nach den früheren Erfahrungen einer konzentrierten, tunlich genau der Formel MHSO_3 entsprechenden Bisulfitlösung. Dazu wäre es am einfachsten gewesen, von dem reinen Salze $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ auszugehen. Da dessen Lösung aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht konzentriert genug ist, und die bei höherer Temperatur gesättigte Lösung bei weitgehendem Umsatz schon Kaliumsulfat auskristallisieren läßt, wurde die Benutzung einer Natriumbisulfitlösung vorgezogen. Sie wurde durch Einleiten von SO_2 in eine aus reinstem Natronhydrat und ausgekochtem Wasser bereitete starke Natronlauge hergestellt. Der SO_2 -Strom wurde unterbrochen, wenn die Lösung die grünlichgelbe Farbe der starken Bisulfitlösung angenommen hatte, und nun in einer Probe der unter Wasserstoff gehaltenen Lösung das Verhältnis $\text{Na}:\text{HSO}_3$ bestimmt. Durch vorsichtiges Weitereinleiten von SO_2 , bzw. durch Abblasen eines Überschusses an SO_2 durch einen Wasser-

¹⁾ C. SANDONNINI, Atti d. R. Acc. dei Lincei 32 (1923), 2, 84.

²⁾ Dr. Ing.-Dissertation von EHRHARDT HAUFÉ, Dresden 1925.

stoffstrom wurde das der Formel NaHSO_3 entsprechende Mengenverhältnis tunlich genau eingestellt und dann durch Zugabe ausgekochten Wassers die gewünschte Gesamtkonzentration von etwa 5-molar erreicht. Diese Lösung wurde unter Wasserstoffdruck aufbewahrt.

Für die Versuche kamen teils 250, teils 150 cm³ von ihr in kurzhalsigen Rundkolben von 300 bzw. 200 cm³ aus Jenaer Glas zur Anwendung.¹⁾ Der Kolben war durch einen Gummistopfen verschlossen, der zwei Bohrungen besaß. Durch die eine ging ein zur Probenahme dienendes, fein ausgezogenes Glasrohr, das an seinem äußeren Ende durch Druckschlauch und Schraubenquetschhahn sicher verschlossen und auf das die Probepipette aufgesetzt werden konnte. Durch die zweite Bohrung war ein rechtwinklig gebogenes Capillarrohr geführt. Beim Arbeiten bei höherer Temperatur war es mit einem Quecksilbermanometer verschmolzen, und der dabei sich einstellende SO_2 -Druck trieb bei Probenahme die Lösung in die Pipette. Für die Arbeit bei gewöhnlicher Temperatur mußte es mit einem Wasserstoffapparat verbunden werden, dessen Druck dann für die Entnahme der Proben zu Hilfe genommen wurde. Der Kolben stand in einem großen, als Thermostat dienenden Glasgefäße mit Wasser, das die Beobachtung des Kolbeninhalts erlaubte, und mittels Thermostatregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Für jeden Versuch wurde in den Kolben die als Katalysator anzuwendende Menge umsublimierten Selendioxyds gegeben, der Kolben mit Stickstoff und dann mit der Versuchslösung gefüllt, die das Selendioxyd sofort löste; dann wurde der Kolben schnell verschlossen und die Apparatur zusammengefügt. Von dem Zeitpunkt an, zu dem im Thermostatenwasser die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde die Versuchsdauer gerechnet. In geeigneten, durch Vorversuche oder durch die Erfahrung gegebenen Zeitabschnitten wurden Proben mit einer 2 cm³-Pipette genommen. War die Lösung heiß, so wurde eine etwas zu große Menge abpipettiert, die Pipette mit Gummischlauch und Glasstäbchen beiderseits verschlossen und in kaltes Wasser gestellt. Erst nach der Abkühlung wurde die Probe genau abgemessen und für die Untersuchung mit ausgekochtem Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Wenn, was oft der Fall war, die Zeit zwischen zwei Probeentnahmen für die Ausführung der Ana-

¹⁾ Die Anordnung ähnelte der früher (a. a. O. S. 294) durch Fig. 7 erläuterten, von O. DROSSBACH benutzten.

lysen nicht ausreichte, wurden die verdünnten Probelösungen auf Eis gestellt, aber auch dann sofort nach Beendigung des Versuchs sämtlich analysiert. Diese oft recht anstrengende Arbeitsweise war notwendig, um die durch die Verseifung des Trithionats zu Sulfat möglichen Fehler auf ein Mindestmaß einzuschränken.

Analytisch waren zu bestimmen: der noch vorhandene Sulfit-schwefel, Thiosulfat-, Sulfat- und Polythionatschwefel, unter Umständen freier Schwefel und freies Selen. Dazu kam die Aciditätsbestimmung: durch Titration mit einer $n/10$ -NaOH unter Benutzung von Phenolphthalein wurde die gesamte — die dem HSO_3' entsprechende, sowie die darüber hinausgehende —, unter Benutzung von Methylorange nur die letztere Acidität ermittelt. Für die Ausführung der Einzelbestimmungen sei auf die früheren Untersuchungen verwiesen. Nur für die Sulfatbestimmung wurde davon abgewichen und zwecks Beschleunigung der Ausführung das RASCHIG'sche Benzidinverfahren¹⁾ benutzt, und danach sowohl der Sulfatschwefel allein als auch, nach Oxydation mit Bromwasser, der Gesamtschwefel ermittelt. Das Verfahren hat aber den Nachteil, daß es schon durch kleine Mengen von Thiosulfat gestört wird, da auch dieses ein schwer lösliches Salz mit Benzidin gibt. Schon eine Konzentration an $\text{S}_2\text{O}_3''$ von mehr als 2 Millimole kann merkliche Fehler geben. Da sich zeigte, daß fast nie diese Grenzen der Thiosulfatkonzentration bei unseren Versuchen in der zu analysierenden Lösung überschritten waren, bestanden keine Bedenken gegen die Anwendung des Benzidinverfahrens in unserem Falle. Will man es umgehen, so kommt man fast ebenso schnell zum Ziele, wenn man die zu analysierende Probe bei Gegenwart von 0,1 g Filterschleim mit schwach salzsaurer Chlorbaryumlösung füllt, nach längstens fünf Minuten filtriert und erst kalt, dann heiß auswäscht; auch in dieser Weise wurde bei mehreren Versuchen verfahren.

Zu diesen quantitativen Untersuchungen kamen qualitative über die Veränderungen, die das der Lösung zugesetzte Selendioxyd in ihr erfährt. Selenabscheidung durch verdünnte, etwa 2-normale Salzsäure zeigt das Vorhandensein von Selenosulfat SeSO_3'' an, während Selenodithionat $\text{SeS}_2\text{O}_6''$ davon bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort zersetzt wird, wohl aber durch konzentrierte Salzsäure. So konnte die Gegenwart des einen oder des anderen dieser beiden Anionen festgestellt werden.

¹⁾ F. RASCHIG, Z. angew. Chem. 1903, S. 617, 771.

2. Die Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden durch die in 1 cm³ enthaltenen Mengen Schwefel, die den einzelnen in Frage kommenden Schwefelverbindungen entsprechen, ausgedrückt. Auch die gefundene Acidität wurde in dieser Weise wiedergegeben. Soweit sie mit Methylorange als Indikator gefunden wurde, entsprach ein Äquivalent von ihr einem Atom Schwefel, das als freie schweflige Säure vorhanden war, solange die Gesamtmenge an Sulfit Schwefel noch größer war, als die des so ermittelten Schwefels der schwefligen Säure. Das war in der ersten Reaktionsphase stets der Fall. Nur da, wo die Versuche auch in die zweite Reaktionsphase hinein verfolgt wurden, ergab sich eine größere Acidität, als sie von schwefliger Säure herrühren konnte; auch jetzt wurde der Einheitlichkeit wegen jedes Säureäquivalent durch 1 Atom Schwefel ausgedrückt, also als ob es etwa von HSO₄' herrührte, soweit es nicht freier H₂SO₃ entstammte.

a) Verlauf der Bisulfitzerersetzung bei 25°.

Der folgende Versuch 1 ist eine Wiederholung des von O. DROSSBACH schon ausgeführten Versuchs über die Zersetzung des Bisulfits bei gewöhnlicher Temperatur, die aber damals nicht genau konstant gehalten wurde. Da in der langen Versuchszeit die Zahl der entnommenen Proben eine ziemlich große war, wurden, um das Volumen der Lösung nicht allzu stark zu vermindern, zwei Kolben nebeneinander mit je 250 cm³ Lösung in den Thermostaten gesetzt und abwechselnd zur Probenahme benutzt. Die Zersetzung verlief in beiden völlig gleichartig, Selen- und Schwefelabscheidung traten in beiden Kolben fast genau zur gleichen Zeit ein. Nachdem am Ende der ersten Reaktionsphase das Selen aus der Lösung sich abgeschieden hatte, wurde es rasch mit Hilfe eines Glasfrittentiegels abgesaugt, und das Filtrat sofort wieder in den Kolben und in den Thermostaten zurückgebracht. In gleicher Weise wurde verfahren, um die während der zweiten Reaktionsphase, so weit sie verfolgt wurde, sich abscheidende Menge Schwefel von Zeit zu Zeit zu sammeln; dabei erwies es sich als zweckmäßig, um ein klares Filtrat zu erhalten, den Frittentiegel vor seiner Benutzung mit einer dünnen Schwefelschicht zu überziehen.

Zur Abkürzung der Versuchszeit wurde eine verhältnismäßig große Menge von Selendioxyd angewandt, durch welche die an NaHSO₃ 5,7-m-Lösung 0,04-atomar an Selen wurde. Da sowohl

SeS_2O_6 als auch SeSO_3 Jod verbrauchen, und auch die nach der Oxydation mit Brom daraus entstehende Selensäure Benzidin zu fällen vermag, bedingt dieser Selengehalt bei der Bestimmung des Sulfit- und des Gesamtschwefels einen kleinen Fehler, der aber als unvermeidlich in Kauf genommen wurde und am Ergebnis des Versuchs kaum etwas ändert.

Versuch 1.

2·250 cm³ 5,75-m-NaHSO₃ ~ 184 mg Sulfit-S in 1 cm³.

Katalysator 1,1269 g SeO₂ ~ 4,5 mg SeO₂ in 1 cm³. 25°.

Zeit in Stunden	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg Sulfat-S 1 cm ³	mg Polythio- nat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg S entspr. Methyl- orangeaci- dität in 1 cm ³	mg S elemen- tarabgeschie- den auf 1 cm ³	Bemerkungen
187	178,0	2,3	3,8	1,65	0,6	—	Nur SeS_2O_6 nach- weisbar
310	171,5	3,2	8,2	2,56	0,8	—	
525	158,4	6,4	18,3	2,86	1,1	—	
791	137,6	12,3	34,2	2,79	1,5	—	
886	126,0	14,9	42,3	2,84	2,0	—	SeSO_3 nachweisbar
979	107,9	20,2	56,3	2,78	2,3	—	
1028	97,3	23,9	63,0	2,63	2,4	—	
1075	82,7	28,1	73,2	2,60	2,7	—	
1123	57,2	34,4	90,6	2,63	3,1	—	Se-Abscheidung be- ginnt
1175	32,4	39,9	110,0	2,73	3,4	—	
1221	13,3	42,5	128,0	3,00	3,5	—	
1296	2,4	45,7	135,8	2,97	4,6	—	
1363	0,5	48,5	132,0	2,52	6,1	3,2	S-Abscheidg. beginnt n. 1348 Stdn.
1410	0,8	51,2	127,3	2,48	9,3	5,0	
1800	6,3	66,5	84,3	1,30	12,3	26,0	
1870	7,0	69,2	76,2	1,10	14,7	31,1	

Die Kurven der Fig. 1 veranschaulichen diese Versuchsergebnisse. Sie lehren in Bestätigung des DROSSBACH'schen Versuchs, daß die Bisulfitzersetzung auch in Gegenwart einer nicht allzu geringen Menge von Selen bei 25° zwar nur langsam fortschreitet, da schon die erste Phase etwa 2 Monate beanspruchte, daß aber der Verlauf der Zersetzung ein ausgesprochen autokatalytisch beschleunigter ist. Weiter ergab sich, daß zu dem Zeitpunkte, an dem der Bisulfitgehalt der Lösung fast verschwunden ist, die Acidität der Lösung etwa $\frac{1}{30}$ des dem angewandten Bisulfit entsprechenden Betrags aufweist, während DROSSBACH weniger als $\frac{1}{20}$ in diesem Stadium fand. Neu ist, daß während der ganzen Zersetzung eine langsam ansteigende, durch Methylorange nachweisbare Acidität in der Lösung auftritt, während das Bisulfit verschwindet. Erheblich abweichend aber ergibt sich das Verhältnis von Sulfat- zu Polythionatschwefel,

welches beim Höchstwert des letzteren dem Betrag 1:3 nahek kommt, während es nach DROSSBACH's Befunde auch dort nahe bei 1:1 liegt. Diese Abweichung hat darin ihren Grund, daß DROSSBACH bei seinen Sulfatbestimmungen der damals noch nicht genauer bekannten Zersetzlichkeit des Trithionats zu wenig Rechnung trug. Diese Ergebnisse zeigen schon, daß die früher entwickelte, durch Gleichung (11) wiedergegebene Deutung des Reaktionsverlaufs nicht haltbar ist.

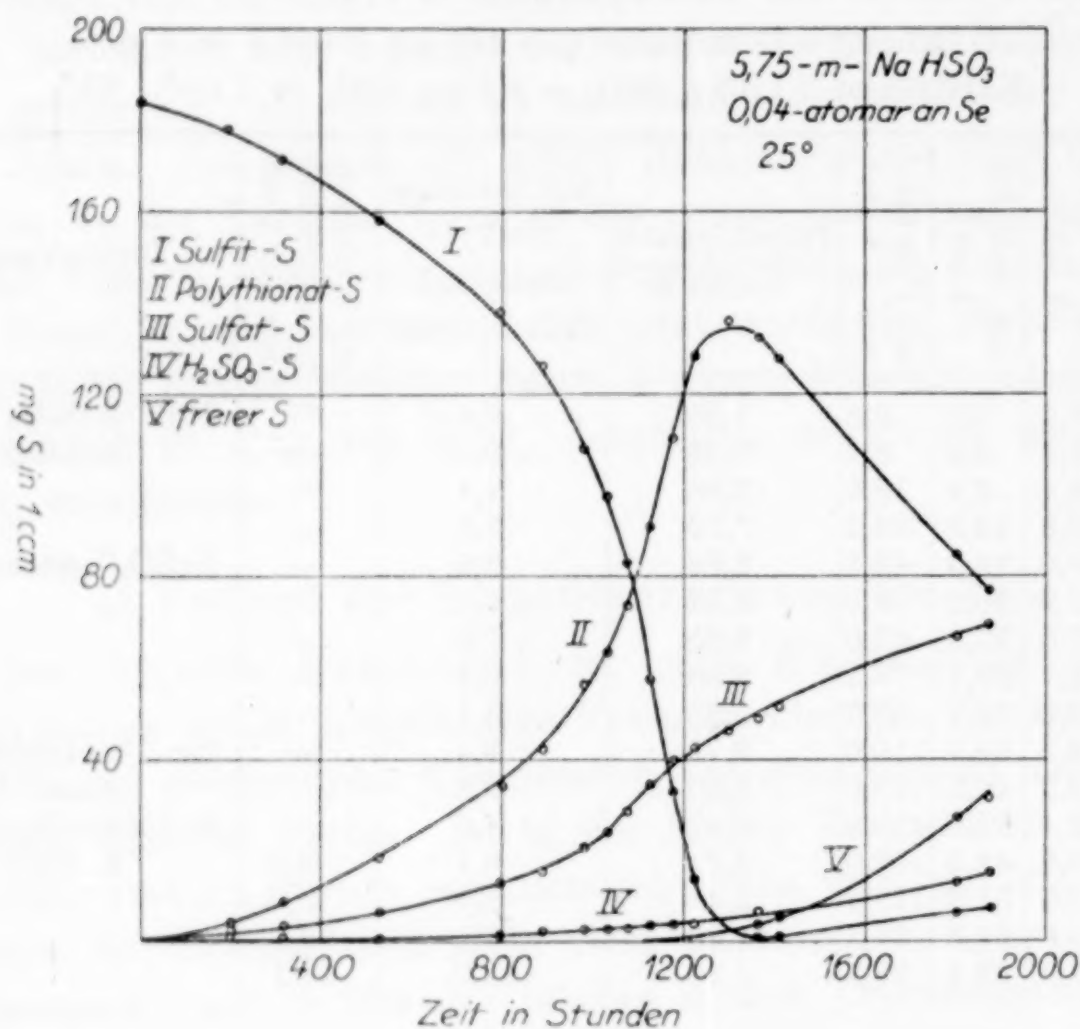


Fig. 1.

Der allgemeine Verlauf der Umsetzung ist ganz der früher beobachtete: Übergang des Bisulfits in Sulfat und Polythionat in der ersten Reaktionsphase, an deren Schluß alles Selen sich abscheidet, während die Lösung gegen Methylorange nicht unbedeutend (etwa 0,1-n.) sauer ist; sehr bald schließt sich daran die zweite Phase, in der Schwefel sich abzuscheiden beginnt, während Polythionat verschwindet, und die Sulfatkonzentration weiter, aber mit veringelter Geschwindigkeit ansteigt, und auch kleine Mengen freier schwefliger Säure wieder in steigender Konzentration auftreten. Die Verfolgung der Umsetzungen in dieser zweiten Phase ist aber, wie eingangs bemerkt, nicht Gegenstand dieser Untersuchung; sie wurde hier nur vorgenommen, um die Beobachtungen an die früheren anzuschließen.

b) Verlauf der Bisulfitzersetzung bei 80°.

Um für das weitere Studium der ersten Reaktionsphase die Versuchsdauer abzukürzen, wurde die Temperatur für die Umsetzung auf 80° gesteigert. Wie oben bemerkt, wurde dabei der Versuchskolben mit einem Quecksilbermanometer verbunden. Nach Einstellung der Versuchstemperatur zeigte dieses im Kolben einen Überdruck von etwa 500 mm Hg an, der im Verlaufe der Reaktion, in dem Maße als die Lösung saurer wurde, zunächst langsam auf 600—700 mm anstieg, um dann, wenn ihre Geschwindigkeit zunahm, auf 1000—1100 mm Hg anzusteigen und am Zeitpunkte der Selenabscheidung wieder auf etwa 600—700 mm herabzugehen. Da der Höchstdruck nicht mit der Höchstkonzentration an SO_2 zusammenfällt, ist er wahrscheinlich dadurch bedingt, daß durch die stark exotherme Natur der Reaktion bei deren schnellstem Verlaufe die Temperatur der in Ruhe befindlichen Reaktionslösung sich nicht schnell genug mit der Umgebung ausgleichen konnte. Dadurch wird der autokatalytische Verlauf der Reaktion noch verstärkt, aber natürlich nicht etwa vorgetäuscht, da eine solche Temperatursteigerung nur von ihm veranlaßt würde. Sie zu vermeiden, war nicht angängig. Bei diesen Versuchen konnten auch die Zusätze an Selendioxyd meist erheblich vermindert werden, so daß dann die dadurch veranlaßten Analysenfehler praktisch verschwanden. Die folgenden Versuche wurden mit steigenden Mengen des Katalysators ausgeführt.

Versuch 2.

150 cm³ 5,7-m-NaHSO₃ ~ 181,2 mg Sulfit-S in 1 cm³.

Katalysator 0,1716 g SeO₂ ~ 1,14 mg SeO₂ in 1 cm³. 80°.

Zeit in Minuten	mg Sul- fit-S 1 cm ³	mg Sul- fat-S 1 cm ³	mg Poly- thionat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg S ent- sprechend Methyl- orange- acidität 1 cm ³	Bemerkungen
240	173,2	4,7	5,4	1,36	0,8	
330	165,1	7,6	10,4	1,37	1,5	
360	160,6	9,6	12,3	1,28	2,3	
390	152,0	12,3	18,4	1,50	2,3	
420	138,9	16,2	28,3	1,74	2,5	
450	116,8	20,8	45,4	2,18	3,8	SeSO ₃ '' nachweisbar
465	100,1	26,2	56,5	2,16	4,7	
480	65,2	34,0	83,5	2,16	5,1	
495	26,8	44,3	111,9	2,52	5,4	
510	2,7	55,5	124,8	2,25	7,0	Se-Abscheidung beginnt
525	1,3	64,0	111,5	1,74	11,4	S-Abscheidung beginnt
540	1,3	70,0	96,5	1,38	14,7	

Versuch 3.

150 cm³ 5,76-m-NaHSO₃ ~ 184,5 mg Sulfit-S in 1 cm³.
Katalysator 0,3378 g SeO₂ ~ 2,25 mg SeO₂ in 1 cm³. 80°.

Zeit in Minuten	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg Sulfat-S 1 cm ³	mg Polythionat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg S entspr. Methylorangeacidität 1 cm ³	Bemerkungen
120	176,5	3,0	4,5	1,50	1,3	
180	170,0	5,5	8,5	1,54	2,7	
240	162,8	8,5	11,4	1,34	3,3	
270	155,0	11,0	18,0	1,64	—	
300	144,5	14,2	24,3	1,71	—	
315	137,0	16,7	30,3	1,81	3,3	
330	127,0	20,4	37,1	1,82	4,0	SeSO ₃ '' nachweisbar
345	113,2	24,0	48,5	2,02	5,0	
360	91,3	30,5	63,0	2,07	—	
375	57,3	39,0	89,0	2,28	6,0	
390	23,5	49,1	108,9	2,22	6,7	Se Abscheidung beginnt
405	2,2	62,0	120,5	1,94	10,0	S-Abscheidung beginnt
420	1,3	72,0	111,2	1,70	14,7	

Bei den Versuchen 1—3 wurde das Thiosulfat nicht bestimmt, da seine Menge nur sehr klein ist. Bei Versuch 4 und 5 wurde auch dieser Teil der Reaktionsprodukte berücksichtigt und zugleich untersucht, welcher Anteil des Polythionats aus Trithionat besteht. Dazu wurde nach Eintritt der Selenabscheidung die Lösung rasch abgekühlt, 5 cm³ von ihr in 500 cm³ 10%ige Kupfersulfatlösung eingetragen und mit soviel cm³ n/10-NaOH neutralisiert, wie nach der letzten Aciditätsbestimmung dafür erforderlich waren; dann wurde rasch zum Sieden erhitzt, 3 Minuten dabei erhalten, schnell abgekühlt und das ausgeschiedene CuS als CuO gewogen.

Versuch 4.

150 cm³ 5,94-m-NaHSO₃ ~ 190,2 mg Sulfit in 1 cm³.
Katalysator 0,35 g SeO₂ ~ 2,33 mg SeO₂ in 1 cm³. 80°.

Zeit in Minuten	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg Thiosulfat-S 1 cm ³	mg Sulfat-S 1 cm ³	mg Polythionat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg S entspr. Methylorangeacidität 1 cm ³
60	185,0	0,0	—	—	—	—
120	181,0	0,0	2,9	6,3	2,17	—
180	175,0	1,6	—	—	—	0,8
240	161,4	2,6	9,3	16,9	1,82	1,6
300	127,5	4,8	—	—	—	4,0
335	87,8	9,0	—	—	—	5,6
373	7,8	5,8	53,9	122,7	2,28	7,2
380	3,2	3,2	60,7	123,1	2,03	8,8

Nach 364 Minuten trat die Se-Abscheidung ein; nach 380 Minuten wurde die Lösung schnell abgekühlt; in 1 cm³ wurden 94 mg Trithionat-S gefunden, entsprechend 75% vom Polythionat-S.

Versuch 5.

150 cm³ 5,90-m-NaHSO₃ ~ 188,6 mg Sulfit-S in 1 cm³.Katalysator 0,70 g SeO₂ ~ 4,67 mg SeO₂ in 1 cm³. 80°.

Zeit in Minuten	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg Thiosulfat-S 1 cm ³	mg Sulfat-S 1 cm ³	mg Polythionat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg S entspr. Methylorangeacidität 1 cm ³
60	178,6	0,0	—	—	—	—
120	167,5	0,6	7,2	13,3	1,85	0,8
180	137,6	3,2	—	—	—	3,2
220	79,7	5,1	—	—	—	—
245	21,8	3,2	47,3	116,3	2,46	5,6
265	2,2	1,6	65,9	118,9	1,80	12,8

Nach 245 Minuten trat Selenabscheidung ein; nach 265 Minuten wurde die Lösung schnell abgekühlt; sie enthielt jetzt in 1 cm³ 70,3 mg Trithionat-S, entsprechend 59% des Polythionat-S.

Als Versuch 5 mit 5,84-m-NaHSO₃-Lösung in der Weise wiederholt wurde (Versuch 5a), daß die Lösung sofort bei Beginn der Selenabscheidung abgekühlt wurde, enthielt sie auf 1 cm³ 8,7 mg Sulfit-S, 3,2 mg Thiosulfat-S, 53,9 mg Sulfat-S und 121,2 mg Polythionat-S; davon wurden 114,6 mg als Trithionat-S gefunden, entsprechend 95% vom Polythionat-S.

Diese Versuche stehen im Einklange mit dem früheren Befund, nach dem in Gegenwart von Selen in der ersten Reaktionsphase zunehmende Mengen Trithionat und kein Pentathionat gefunden wurde; sie zeigen, daß am Ende der ersten Reaktionsphase als Polythionat ganz überwiegend Trithionat vorhanden ist; auch SANDONNINI fand bei der bis zur Abscheidung des Selens fortgeführten Zersetzung des Kaliumbisulfits, daß aus der Lösung nach Abscheidung von Kaliumsulfat Kristalle sich abschieden, die in der Hauptmenge aus Kaliumtrithionat bestanden. Die frühere Annahme, daß dann Tetrathionat vorwaltet, trifft also nicht zu. Sobald aber die erste Phase überschritten ist, geht das Trithionat rasch in andere Polythionate über, von denen DROSSBACH in diesem Stadium das Auftreten von Pentathionat nachgewiesen hat; vermutlich ist das bei der Zersetzung des Trithionats entstehende Thiosulfat oder die Einwirkung des freien Schwefels auf das Trithionat die Quelle des nun auftretenden Pentathionats.

Die Versuche 2 bis 5 werden durch die Kurvenzeichnungen Fig. 2 bis 5 in ihrem Verlauf veranschaulicht; man erkennt, daß das Gepräge des Reaktionsverlaufs ganz das gleiche ist wie bei 25°, und daß je geringer die Konzentration des Katalysators ist, um so länger

es dauert, bis der steile Abfall der Sulfitkurve und der rasche Anstieg der Sulfat- und der Polythionatkurve sich zeigt. Ist dies aber eingetreten, so ist die Steilheit im Abfall, bzw. Anstieg dieser

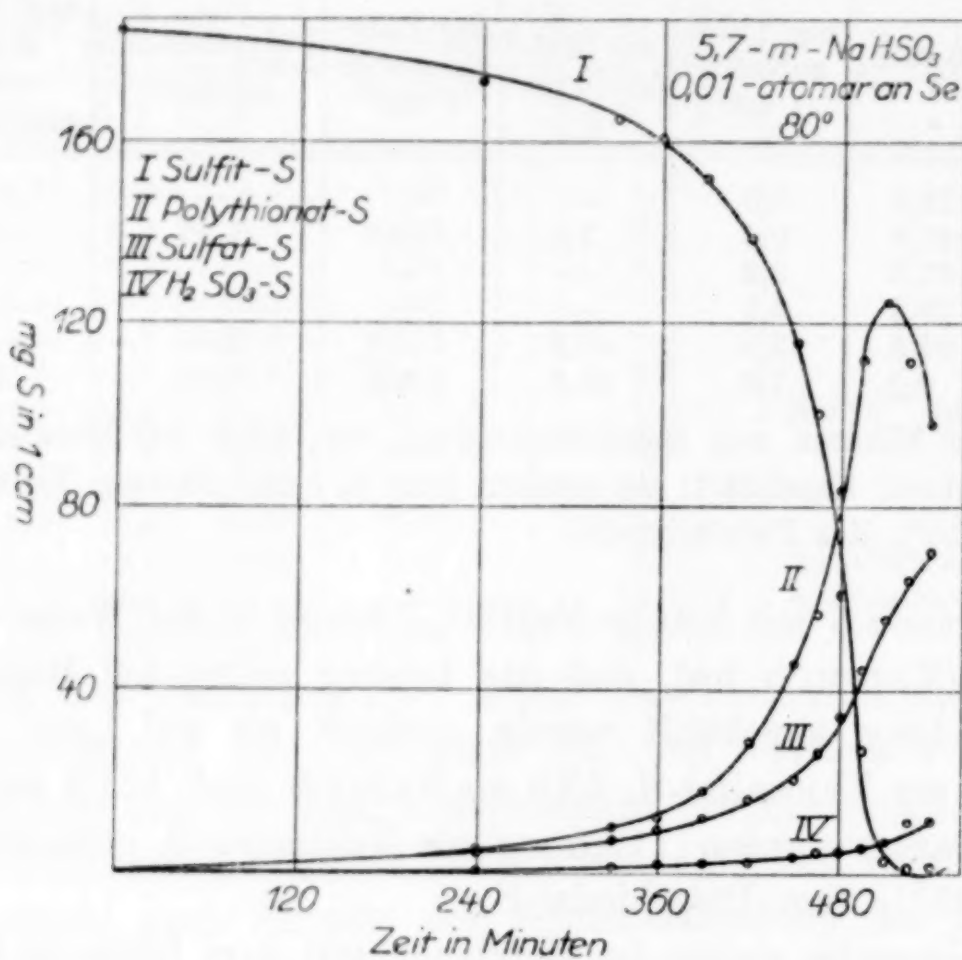


Fig. 2.

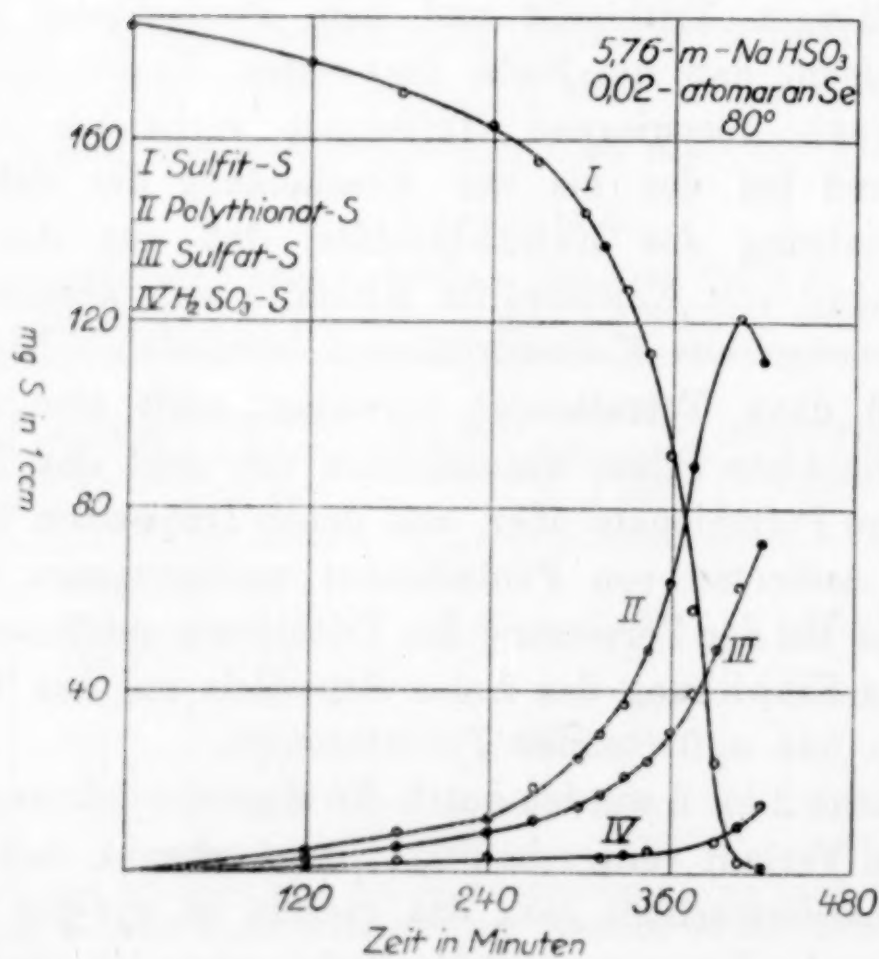


Fig. 3.

Kurven eine sehr ähnliche. Bemerkenswert ist, daß das Verhältnis Sulfat-S und Polythionat-S in den noch langsam ansteigenden Kurventeilen $< 1:2$ ist, und erst in den steilsten Teilen von ihnen $> 1:2$ ist, und etwa $1:2,3$ bis $1:2,5$ erreicht, also nicht so weit an den Wert $1:3$ herankommt, wie es bei Versuch 1 für gewöhnliche Temperatur beobachtet war. SANDONNINI fand, daß bei 100° unmittelbar nach Abscheidung des Selens, der bis dahin entstandene Sulfat-S zum angewandten Bisulfit-S im Verhältnis $1:3,3$ bis $1:3,5$ stand. Da

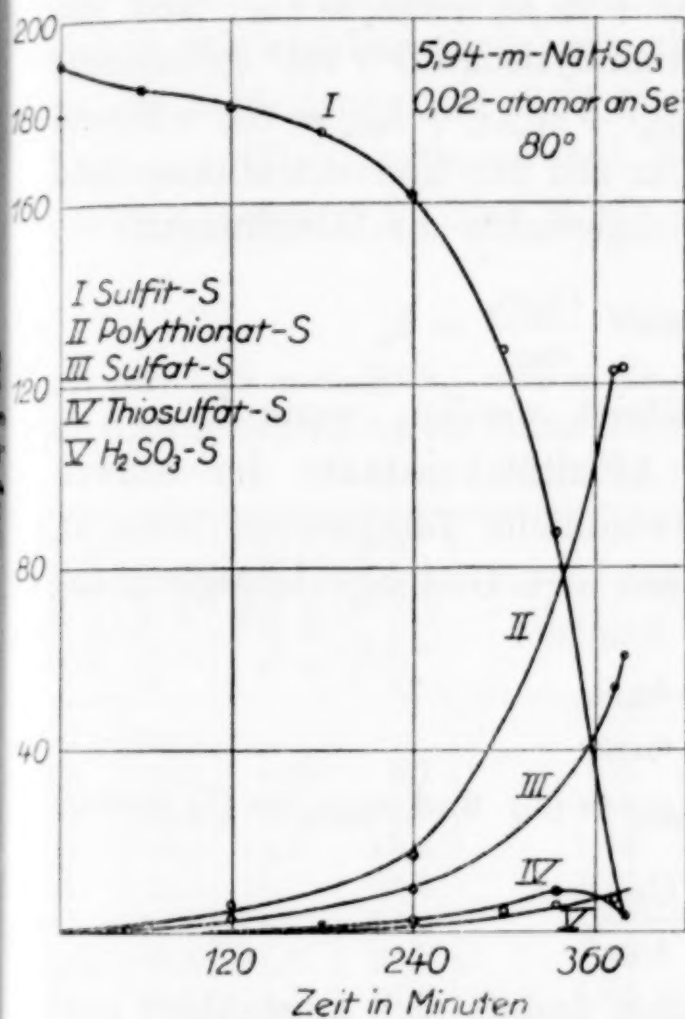


Fig. 4.

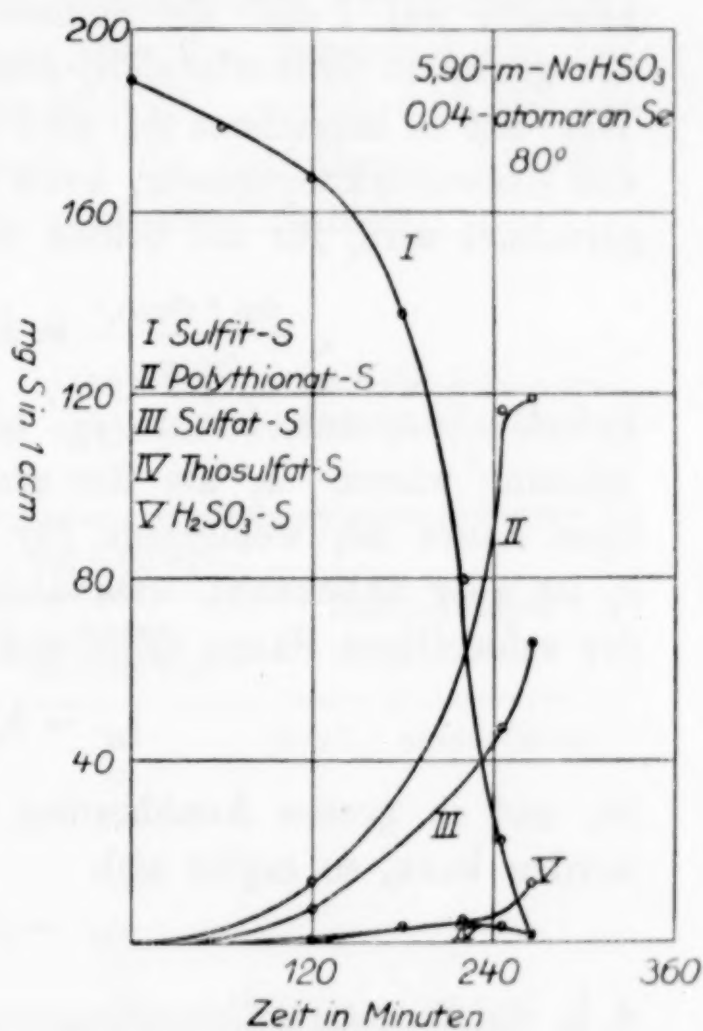
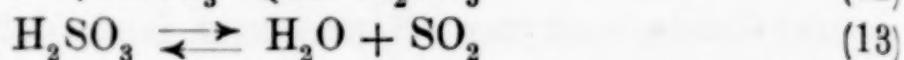
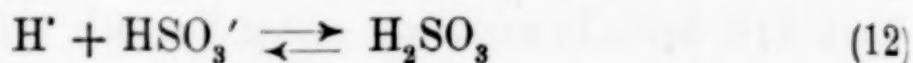


Fig. 5.

in diesem Zustande das Bisulfit praktisch verschwunden ist, bedeutet dies, daß das Verhältnis von Sulfat-S:Nichtsulfat-S $1:2,3$ bis $1:2,5$ war, was mit unserem Befunde in Einklang stände.

Für den so bemerkenswert autokatalytisch beschleunigten Verlauf der bei Gegenwart von Selen vor sich gehenden Bisulfitzersetzung kann dieser Katalysator allein nicht verantwortlich gemacht werden. Es liegt nahe, die Ursache dieses Verhaltens im Zusammenwirken der Selenverbindungen mit den in der Lösung ihre Konzentration dauernd steigenden Wasserstoffionen zu suchen. Die stets beobachtete langsame Erhöhung der durch Methylorange angezeigten Acidität der Lösung ist freilich für den Verlauf der

Konzentrationsänderung der Wasserstoffionen noch nicht das zutreffende Maß. Denn solange noch Bisulfit vorhanden ist, also während der ganzen ersten Reaktionsphase, ist die H^+ -Konzentration durch die Gleichgewichte:



bestimmt. Die Titration mit Methylorange als Indikator, deren Ergebnis für 1 cm^3 mit C_M bezeichnet sei, gibt für diese Gleichgewichte auf 1 cm^3 die Summe $c_{H^+} + c_{H_2SO_3} + c_{SO_2} = C_M$, und die des gesamten Sulfitschwefels, dessen analytisch für 1 cm^3 gefundener Wert mit C_S bezeichnet sei, gibt $c_{HSO_3'} + c_{H_2SO_3} + c_{SO_2} = C_S$, während das Massenwirkungsgesetz, wenn dafür mit den Konzentrationsgrößen gerechnet wird, für die beiden Gleichgewichte die Gleichungen:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{HSO_3'}}{c_{H_2SO_3}} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{c_{H_2SO_3}}{c_{SO_2}} = k_2$$

liefert. Hiernach könnte c_{H^+} berechnet werden, wenn k_1 und k_2 bekannt wären. k_1 als die erste Affinitätskonstante der schwefligen Säure ist, wenigstens für gewöhnliche Temperatur, bekannt, k_2 ist aber unbekannt. Da aber aus der Gleichgewichtsgleichung der schwefligen Säure folgt, daß

$$c_{H^+} = k_1 \cdot \frac{c_{H_2SO_3}}{c_{HSO_3'}}$$

ist, und in grober Annäherung $c_{H_2SO_3} = C_M$ und $c_{HSO_3'} = C_S$ gesetzt werden kann, so ergibt sich

$$c_{H^+} = k_1 \frac{C_M}{C_S},$$

d. h. die Wasserstoffionenkonzentration ändert sich angenähert proportional dem Verhältnis des gegen Methylorange gefundenen Säuretiters zum Gesamtsulfititer der Lösung. Hiernach ergibt sich für die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Verlaufe der Versuche 2, 4 und 5 folgendes Bild, wenn man das nach Verschwinden des ersten Viertels des Bisulfits herrschende Verhältnis $C_M/C_S = 1$ setzt und die entsprechenden Werte für die Zeit des Verschwindens des zweiten und des dritten Viertels des Bisulfits darauf bezieht:

C_M/C_S nach Verschwinden vom	ersten Viertel des Bisulfits	zweiten	dritten
Versuch 2	1	3	6
„ 4	1	2,1	5
„ 5	1	2	4,7

Die H^+ -Konzentration steigt also immer schneller an, und um so rascher verläuft die Zersetzung. Wenn wirklich die Wasserstoffionen bei zunehmender Konzentration die katalytische Wirksamkeit des Selen steigern und dadurch den autokatalytisch beschleunigten Verlust der Bisulfitzersetzung bedingen, so muß eine von vornherein in der Lösung willkürlich vorgenommene Änderung der H^+ -Konzentration den zeitlichen Verlauf der Umsetzung stark beeinflussen.

Daß dies in der Tat zutrifft, zeigen die folgenden Versuche 6 und 7, die in bezug auf die Menge der selenigen Säure mit Versuch 2 vergleichbar sind, von denen aber bei Versuch 6 die 5,8-molare Sulfitlösung nur 5,32 Mol als $NaHSO_3$, jedoch 0,39 Mol als Na_2SO_3 enthielt, während bei Versuch 7 die Sulfitlösung 5,67 Mol $NaHSO_3$ neben 0,06 Mol H_2SO_3 von vornherein enthielt.

Versuch 6

150 cm³ 5,32 m- $NaHSO_3$, 0,39 m- Na_2SO_3 ~ 182,8 mg Gesamtsulfit-S in 1 cm³; die Lösung enthielt 2,3 mg Sulfat S in 1 cm³. Katalysator 0,1688 SeO_2 ~ 1,13 mg SeO_2 in 1 cm³. 80°.

Zeit in Stunden	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg- Sulfat-S 1 cm ³ *)	mg-Poly- thionat-S 1/cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg-S entspr. Methyl- orange- acidität 1 cm ³	Bemerkungen
8	180,6	—	—	—	—	$SeSO_3''$ nachweisbar
12	177,2	0,9?	3,7	—	—	
16	172,0	4,0	6,7	1,68	—	
20	156,4	10,2	15,2	1,49	—	
21	148,0	12,7	21,8	1,72	—	
22	132,8	18,7	31,0	1,66	—	
22,5	120,6	21,7	38,9	1,80	0,6	
23	88,3	34,7	57,5	1,66	1,5	
23,5	6,5	46,7	128,5	2,75	2,2	Se-Abscheidung
24	2,8	60,0	118,5	1,97	2,6	S-Abscheidung beginnt
24,5	1,6	67,4	116,6	1,73	3,1	

*) Der von Anfang an vorhandene Sulfat-S wurde in Abzug gebracht.

Die Gegenwart von SO_3'' in Versuch 6 hält im Gleichgewicht $SO_3'' + H^+ \rightleftharpoons HSO_3'$ die H^+ -Konzentration zunächst sehr niedrig. Dadurch wird die Bisulfitzersetzung stark verzögert; sie muß durch eine sehr beträchtliche Anlaufzeit hierdurch erst allmählich die zur Beseitigung der SO_3'' erforderlichen Wasserstoffionen liefern. Erlangt dann aber die Lösung eine durch Methylorange nachweisbare H^+ -Konzentration, so tritt eine besonders beschleunigte Zersetzung ein, da nunmehr durch die voraufgehende Verminderung des Bisulfits das Verhältnis H_2SO_3/HSO_3' besonders rasch zu-

nimmt. Bemerkenswert ist, daß bei der anfangs langsamen Zersetzung das Verhältnis Sulfat-S:Polythionat-S sich lange erheblich unter 1:2 hält, bis es dann, wenn die Zersetzung ihre große Beschleunigung erfährt, stark darüber hinausschnellt. Auch das frühzeitige Auftreten nachweisbarer SeSO_3 ''-Mengen kennzeichnet die bei sehr kleiner H'-Konzentration auftretenden Erscheinungen.

Versuch 7.

150 cm³ 5,67 m-NaHSO₃, 0,06 m-H₂SO₃ ~ 183,6 mg Gesamtsulfit-S in 1 cm³.
Katalysator 0,1740 g SeO₂ ~ 1,164 mg SeO₂ in 1 cm³ 80°.

Zeit in Minuten	mg Sulfit-S 1 cm ³	mg Sulfat-S 1 cm ³	mg Poly- thionat-S 1 cm ³	Polythionat-S Sulfat-S	mg-5 entspr. Methyl- orange- acidität 1 cm ³	Bemerkungen
60	181,0	0,9	2,1	2,30	3,8	
120	177,4	1,7	4,5	2,70	4,4	
180	173,0	3,4	7,8	2,29	5,0	
240	162,6	7,1	14,4	2,03	6,1	
300	141,8	13,1	29,0	2,21	6,1	
330	121,7	19,5	43,0	2,20	6,9	SeSO ₃ '' nachweisbar
360	85,0	28,5	70,2	2,45	8,2	
375	57,4	36,0	90,6	2,52	9,2	
390	28,4	46,6	108,9	2,34	10,8	
405	3,1	67,0	114,2	1,70	13,1	Se-Abscheidung
420	2,3	78,0	103,7	1,33	16,3	S-Abscheidung beginnt

In Versuch 7 dagegen bewirkt die nur etwa 1% des gesamten Bisulfitgehalts ausmachende anfangs vorhandene Menge an freier schwefliger Säure einen erheblich schnelleren Zerfall des Bisulfits als bei Versuch 2. Während hier das erste Drittel des Bisulfits erst nach 7¹/₄ Stunden zersetzt ist, bedarf die ganz schwach saure Lösung dazu nur 5¹/₂ Stunden. Dies zeigt, wie sorgfältig bei der Einstellung der Bisulfitlösung zu verfahren ist, wenn man gut reproduzierbare Erscheinungen bei ihrer Zersetzung erhalten will. Im übrigen ist der Verlauf von Versuch 7 dem von 2 ähnlich: das Verhältnis von Sulfat-S:Polythionat-S erreicht bzw. überschreitet frühzeitig das Verhältnis 1:2, der rasche Abfall im späteren Versuchsverlauf ist in beiden Fällen etwa der gleiche.

3. Theoretische Deutung des Verlaufs der Bisulfitzersetzung bei Gegenwart von Selen.

Die Theorie der im vorstehenden geschilderten Erscheinungen muß von folgenden Tatsachen ausgehen:

1. Das Bisulfit zerfällt der Hauptsache nach in Sulfat und Tri-thionat, deren Mengenverhältnis sich dem molekularen Verhältnis 1SO_4 '' : $1\text{S}_3\text{O}_6$ '' um so mehr nähert, je rascher der Vorgang der Er-

zeugung des Trithionats fortschreitet und je geringer durch Temperaturerniedrigung die Zersetzungsgeschwindigkeit des Trithionats gehalten wird.

2. Thiosulfat tritt auf, aber nur in untergeordneter Menge.

3. Im Laufe der Zersetzung nimmt die Acidität der Lösung zu, ihre Steigerung ist aber nur gering im Vergleich zur Konzentrationszunahme der Hauptprodukte der Umsetzung.

4. Der dadurch bedingte Anstieg der Wasserstoffionenkonzentration genügt aber, um den Vorgang autokatalytisch beschleunigt verlaufen zu lassen.

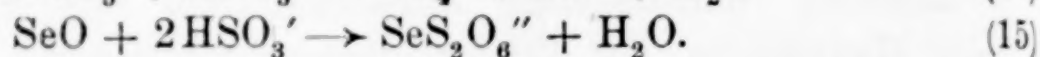
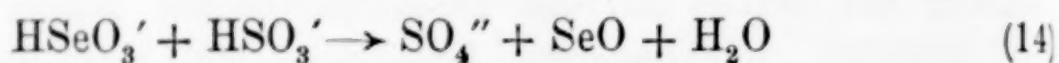
5. Das Selen ist in reiner Bisulfitlösung anfangs nur als Selenodithionat vorhanden; wenn die Bisulfitzersetzung einen beschleunigten Verlauf annimmt, wird auch Selenosulfat nachweisbar und zwar meist nur kurze Zeit vor Beginn der Abscheidung des elementaren Selens.

Bei der ersten theoretischen Behandlung der katalytischen Einwirkung des Selens auf die Bisulfitzersetzung schien es geboten, die zunächst naheliegende Annahme, daß das Selenodithionat in der Hauptsache der Träger dieser katalytischen Wirkung sei, fallen zu lassen; denn unter dieser Annahme ergab sich die gesuchte Deutung nur, wenn diese Selenverbindung sich wesentlich schneller zersetzt als die entsprechende Schwefelverbindung, das Trithionat. Das war aber, wie die Versuche lehrten, weder für die Lösung der reinen Salze noch auch — wenigstens in sehr verdünnter Lösung — bei Gegenwart von Bisulfit der Fall. Dagegen zeigte sich, daß in saurer Lösung das Selenodithionat sehr viel schneller sich zersetzt als Trithionat. Damals lagen noch keine Beobachtungen über die Zunahme der Acidität während der Bisulfitzersetzung vor. Nachdem diese aber durch die vorangehenden Versuche festgestellt und in ihrer großen Bedeutung für den ganzen Verlauf der Erscheinungen erkannt war, erschien es geboten, auf diese schon von RATHKE wie von KLASON vermutungsweise ausgesprochene Deutung für die Wirkungsweise des Selens zurückzugreifen.

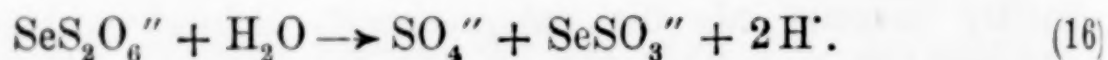
Das einer starken Bisulfitlösung zugesetzte Selendioxyd verschwindet augenblicklich, indem es das Bisulfat zu Sulfat oxydiert und Selenodithionat bildet. Werden z. B. 50 cm³ 5,7 m-NaHSO₃-Lösung mit 5 cm³ einer etwa 0,9 m-SeO₂-Lösung bei 0° versetzt, so ist die Reaktion so heftig, daß die stürmische SO₂-Entwicklung die Masse zum Übersäumen bringt; erst bei -8° bis -10° ist

der Reaktionsverlauf ein ruhigerer. Besser ist es, durch Benutzung von Biselenit die Reaktion zu mäßigen. Dann kann sie leicht auch zur Darstellung des Kaliumselenodithionats benutzt werden, wenn man z. B. 8 cm³ einer KHSeO₃-Lösung, die durch Auflösen von 30 g SeO₂ in 40 cm³ einer Lösung von 15 g KOH hergestellt ist, zu 32 cm³ einer Lösung von 30 g K₂S₂O₅ in 50 cm³ hinzufügt. Unter Selbsterhitzung bis zum Sieden tritt die Reaktion sofort ein, und ein feines Kristallmehl, das fast nur aus K₂SO₄ besteht, scheidet sich alsbald aus. Saugt man dieses sofort ab und läßt das heiße Filtrat sich langsam abkühlen, so kristallisiert das Selenodithionat in schönen Säulen aus. Einmaliges Umkristallisieren aus 60° warmem Wasser genügt, um es völlig sulfatfrei zu erhalten.¹⁾

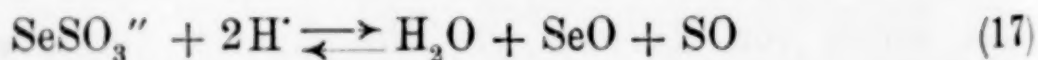
Angesichts der momentanen und glatten Umsetzung zwischen Biselenit und Bisulfit kann nur das Selenodithionat die Selenverbindung sein, von der die katalytische Wirkung auf die Bisulfitverbindung ausgeht. Seine Entstehung beruht auf den Vorgängen:



In Lösung zersetzt es sich, wie früher²⁾ dargetan, langsam im Sinne der Gleichung:



Das Selenosulfat ist, wenn z. B. eine 0,01 m-K₂SeS₂O₆-Lösung auf 80° erwärmt wird, in der sehr bald sich gelbfärbenden Lösung nach 60 Minuten mit verdünnter Salzsäure nachweisbar und nach 72 Minuten beginnt die Selenabscheidung, während von Anfang an Schwefeldioxyd frei wird. Macht man für das Verhalten des Selenosulfatanions bei Gegenwart von H' eine analoge Annahme wie die, die sich für die Deutung des Verhaltens von Thiosulfat als möglich erwiesen hat³⁾, so wäre das Gleichgewicht



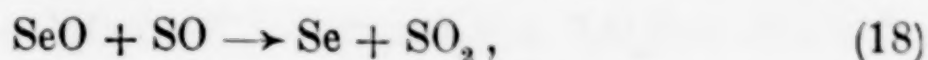
für dieses Verhalten bestimmend. Die beiden hypothetischen Oxyde SeO und SO können nur in sehr kleiner Konzentration

¹⁾ Läßt man zunächst die Gesamtmenge der Salze auskristallisieren, so zeigen sich die früher (a. a. O. S. 321) für die Reindarstellung des Selenodithionats nach diesem Verfahren hervorgetretenen Schwierigkeiten.

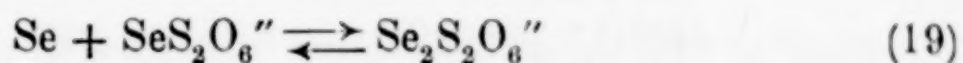
²⁾ A. a. O. S. 321 ff.

³⁾ F. FOERSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 228; F. FOERSTER und R. VOGEL, ebenda 155 (1926), 164.

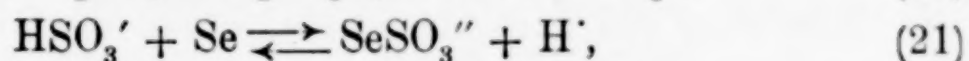
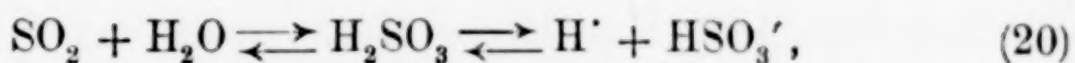
auftreten und müssen, sobald solche überschritten wird, zu verschwinden streben. Das kann auf mannigfache Weise geschehen, z. B. durch einen Vorgang wie



dem, solange noch $\text{SeS}_2\text{O}_6''$ in hinreichender Konzentration zugegen ist, wie früher dargetan wurde, die Entstehung einer Selenverbindung vom Tetrathionattypus sich anschließt:



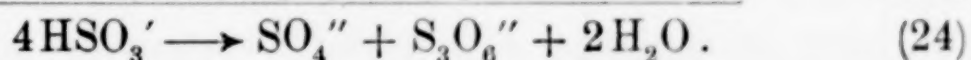
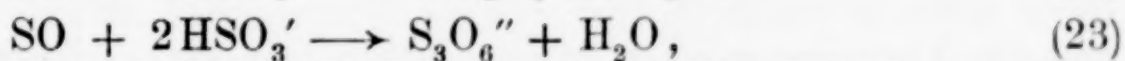
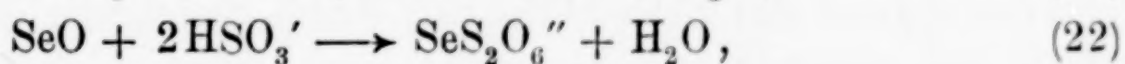
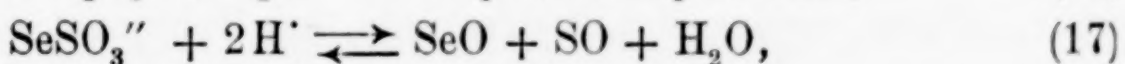
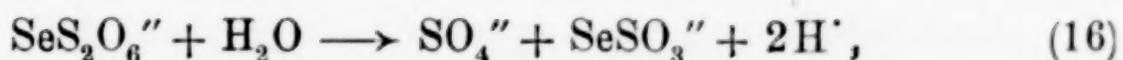
bzw. nach



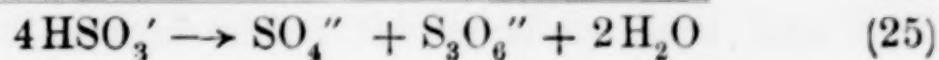
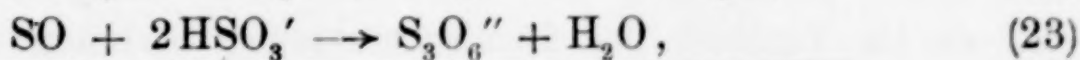
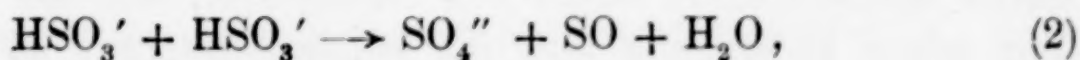
die Rückbildung von Selenosulfat.

Ist aber eine größere Konzentration von HSO_3' zugegen, so tritt, wie die Erfahrung bei den voraufgehenden Versuchen gelehrt hat, keiner dieser Vorgänge ein, sondern die für die Bildung des Selenodithionats maßgebende sehr große Geschwindigkeit von Vorgang (15) drängt alle übrigen Möglichkeiten zurück; es wird Selenodithionat zurückgebildet, und wie dabei SeO auf $2\text{HSO}_3'$ oxydierend wirkt, so darf man es auch für das neben SeO frei auftretende SO in entsprechender Weise als zutreffend ansehen.

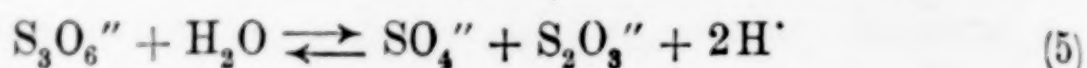
Danach ergibt sich folgendes Bild für die Wechselwirkung von Selenodithionat und Bisulfit:



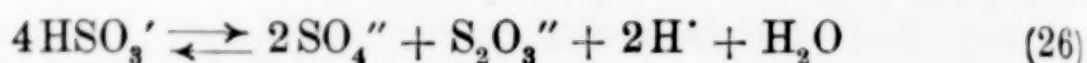
Hiernach müßten im Idealfall auf 1 Atom Sulfat-S 3 Atome Polythionat-S entstehen und müßte die Lösung neutral werden. Die Geschwindigkeit, mit der die durch Gleichung (24) wiedergegebene Umsetzung sich vollzieht, wäre durch die von Vorgang (16) bestimmt, da alle anderen Vorgänge als sehr schnelle anzusehen sind. In selenfreier Lösung würde das gleiche Ergebnis durch die Vorgänge



herbeigeführt werden. Von diesen verläuft aber Vorgang (2) im Gegensatz zu dem momentanen Vorgang (14) außerordentlich träge; ihm gegenüber vollzieht sich die Hydrolyse des Trithionats



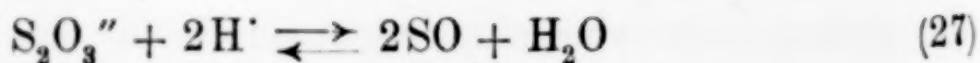
wesentlich schneller, so daß in diesem Falle, wie noch darzutun sein wird, statt des Trithionats zunächst Thiosulfat auftritt, also das Gesamtergebnis der Bisulfitzerersetzung durch die Gleichung



wiederzugeben ist. Das starke Hervortreten von Polythionat bei der Zersetzung des Bisulfits ist also durch die Gegenwart von Selen bedingt und zwar dank des sehr großen Geschwindigkeitsunterschiedes der Vorgänge (2) und (14).

Aber selbst dieser Umstand würde an sich nicht ausreichen, um das Bestehenbleiben größerer Mengen von Trithionat unter dem katalytischen Einflusse des Selens zu gewährleisten. Denn Selenodithionat und Trithionat zerfallen, wie schon gesagt wurde, mit etwa gleicher Geschwindigkeit. Wenn nun, wie wir sahen, die Zersetzung des Selenodithionats geschwindigkeitsbestimmend ist für die Bildung des Trithionats, und dessen Zersetzung mit jenen Schritt halten kann, so wäre auch bei Gegenwart von Selen das Bestehenbleiben größerer Trithionatkonzentrationen nicht möglich.

Diese Möglichkeit wird erst dadurch gegeben, daß, wie früher nachgewiesen wurde, zum Unterschiede vom Trithionat die Zerfallsgeschwindigkeit des Selenodithionats durch Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration sehr erhöht wird. Eine solche tritt nun, wie die Versuche gelehrt haben, tatsächlich ein. Sie wird durch Vorgang (5) geliefert und bleibt — was vor allem wichtig ist — auch bestehen, da das System $\text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}'$ viel beständiger ist als $\text{SeSO}_3'' + 2\text{H}'$, also ein dem Gleichgewicht (17) analoges Gleichgewicht



weit stärker linksseitig liegt als (17). Das Trithionat erzeugt also durch seinen Zerfall selbst den Katalysator, der die Geschwindigkeit seiner Entstehung über die seiner Zersetzung so weit steigert, daß es im Verlaufe der Bisulfitzerersetzung bestehen bleiben kann. Das tritt sehr schön in der früher beobachteten Tatsache hervor,

daß Selenodithionat durch Gegenwart von Trithionat in seiner Zersetzung sehr beschleunigt wird.¹⁾

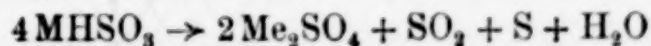
Zur Annahme eines Reaktionsverlaufes, wie er in Gleichung (24) zum Ausdruck gelangt, ist auch SANDONNINI für die erste Phase der Bisulfitzersetzung gelangt, wenn auch seine Versuche die nähere Begründung dafür noch nicht geben, wie er auch die nähere Natur der Selenwirkung, insbesondere ihren autokatalytischen Verlauf noch nicht erkannt hat.²⁾

Mit der soeben entwickelten Auffassung stehen die beobachteten Erscheinungen in gutem Einklange. Wie Versuch 4 und 5 zeigen, entstehen bei der Bisulfitzersetzung stets kleine Mengen von Thiosulfat, und der gefundene Thiosulfat-S entspricht, soweit es die Genauigkeit der Bestimmungen zuläßt, denjenigen Schwefelmengen, die der durch Methylorange zu messenden, also zu HSO_3 hinzugesetzten Acidität äquivalent wären; das ist natürlich nur solange der Fall, als das Thiosulfat selbst keine weitere Zersetzung erleidet.

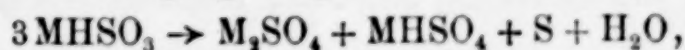
Solange im Anfange der Umsetzung der Bisulfitzerfall noch langsam vor sich geht, also das entstandene Trithionat Zeit hat, sich zu zersetzen, ist das Verhältnis des Sulfat-S zum Polythionat-S (unter dem, wenn Thiosulfat nicht bestimmt wurde, auch dessen Schwefelgehalt mit zu verstehen ist,) viel kleiner als das nach Gleichung (24) zu erwartende Grenzverhältnis 1:3. Besonders der anfangs außerordentlich träge verlaufende Versuch 6 zeigt verhältnismäßig lange ein Verhältnis $< 1:2$, also verstärkte Zersetzung des Trithionats. Je rascher aber das Trithionat entsteht, um so schneller steigt das Verhältnis der beiden Schwefelarten an. Daß

¹⁾ F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH und W. SEIDEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 128 (1923), 8. Hier ist ein Druckfehler zu verbessern: Es muß heißen: Beim Erwärmen einer Lösung von $\frac{1}{30}$ Mol- K_2SeO_3 (statt K_2SO_3) und $\frac{1}{6}$ Mol KHSO_3 (die natürlich sofort $\text{K}_2\text{SeS}_2\text{O}_6$ bilden), trat bei Gegenwart von $\frac{1}{30}$ Mol $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ Selenabscheidung schon nach 15 Minuten, in der gleichen, aber von Trithionat freien Lösung erst nach 95 Minuten ein.

²⁾ Das Gesamtergebnis der Bisulfitzersetzung gibt SANDONNINI durch die Gleichung



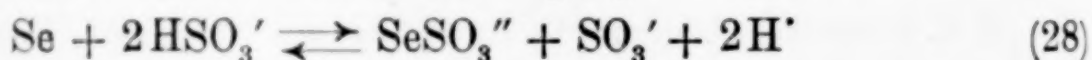
wieder. Man erkennt, daß diese zur Voraussetzung hat, daß alles SO_2 entweichen kann. Verhindert man das aber, so erleidet auch die schweflige Säure Zersetzung in H_2SO_4 und S und das Gesamtergebnis in bezug auf diese beiden Produkte entspricht der eingangs angeführten Gleichung



wie unsere früheren, im geschlossenen Rohr bei 150° ausgeführten Versuche gezeigt haben.

auch da, wo die autokatalytische Beschleunigung der Bisulfitzersetzung sehr groß ist, das Grenzverhältnis meist nicht ganz erreicht ist, ist nur verständlich, da die Trithionatzersetzung immer mehr oder weniger stattfindet, und da sie nicht nur den Polythionat-S vermindert, sondern auch den Sulfat-S steigert, ein geringes Maß von ihr sich im Verhältnis beider sehr bemerkbar macht. In dem bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Versuch 1 ist die Zersetzungsgeschwindigkeit am kleinsten, das Verhältnis Sulfat-S:Polythionat-S in der Zeit schnellsten Bisulfitzerfalles am nächsten an 1:3.

Auch das Verhalten der Selenverbindungen während der Zersetzung kann man gut übersehen. Wenn der Zerfall des Selenodithionats noch träge verläuft, haben die Vorgänge (22) und (23) Zeit, das dabei auftretende Selenosulfat wieder zu beseitigen. Je stürmischer aber dieser Zerfall verläuft, und je mehr das Bisulfit verbraucht wird, um so eher ist es möglich, daß nachweisbare Mengen SeSO_3'' übrig bleiben, bis schließlich die HSO_3' -Konzentration so klein wird, daß Vorgang (18) sich des SeSO_3'' bemächtigt und freies Selen sich abscheidet. Je kleiner die angewandten Selenkonzentrationen sind, um so näher muß der Zeitpunkt der Nachweisbarkeit von SeSO_3'' dem des Auftretens von freiem Selen liegen. Ist andererseits die H' -Konzentration so klein, wie im Anfange von Versuch 6 durch das hier der Bisulfitlösung zugesetzte SO_3'' , so kann auch im Anfangsstadium der Reaktion im Gleichgewicht (17) etwas SeSO_3'' bestehen bleiben und dann nachweisbar werden. Würde, wie es bei den früheren Versuchen meist geschah, elementares Selen als Katalysator der Bisulfitlösung zugesetzt, so würde dieses nach dem Vorgang



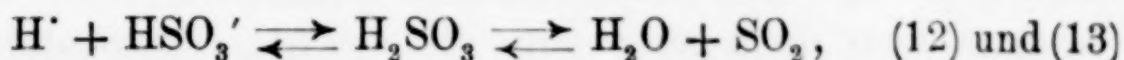
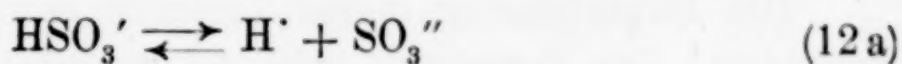
zunächst unter Bildung von Selenosulfat in Lösung gehen, das dann nach den Vorgängen (17) und (22) unter Bildung von Selenodithionat alsbald verschwinden müßte.

Die auf Grund der neuen Erfahrungen gewonnene Deutung der katalytischen Wirkung von Selen bzw. seinen Verbindungen auf den Gang der Bisulfitzersetzung ist also sehr viel einfacher als die früher gegebene und trägt den Beobachtungen allenthalben befriedigend Rechnung.

4. Die Zersetzung selenfreier Bisulfitlösungen.

Die vorstehenden theoretischen Erwägungen führen zu dem Schlusse, daß bei der Zersetzung des Bisulfits das Auftreten

größerer Mengen von Trithionat neben Sulfat auf die Einwirkung des Selens zurückzuführen ist, bei dessen Abwesenheit aber vorwiegend Thiosulfat auftreten muß. Ein solcher Verlauf der Bisulfitzersetzung wurde bei den Untersuchungen von DROSSBACH auch beobachtet, als eine starke Bisulfitlösung unter Atmosphärendruck längere Zeit im Sieden erhalten wurde. Dabei entwichen aber beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd aus den Gleichgewichten:



so daß die H' -Konzentration der Lösung sich erheblich verminderte. Auf diesen Umstand wurde der Unterschied im Verhalten einer solcher Art entstehenden Sulfit-Bisulfitlösung gegenüber einer Bisulfitlösung von unverminderter H' -Konzentration zurückgeführt. Eine solche wurde aber nur bei Gegenwart von Selen untersucht. Als Wirkung der veränderten H' -Konzentration auf die Bisulfitzersetzung wurde angenommen, daß das ursprünglich aufgetretene Thiosulfat bei der H' -Konzentration der Bisulfitlösung schon sich zu Pentathionat umsetzt, während gleiches für die H' -Konzentrationen der Sulfit-Bisulfitlösung noch nicht zuträfe. In der Lösung reiner schwefliger Säure erfährt Thiosulfat, wie sich gezeigt hat, in der Tat die gedachte Umwandlung. Aber eine Lösung von 1 Mol Thiosulfat und 1 Mol Bisulfit in 1 Liter behält bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei 2-stündigem Erwärmen im geschlossenen Gefäße auf 80° ihren Jodtiter unverändert bei. Schon damit wurde die frühere Annahme hinfällig, daß schon allein bei Benutzung reiner Bisulfitlösungen deren Zersetzung von vornherein Polythionat entstehen lassen müßte. Vielmehr sind in Abwesenheit von Selen hier anfangs Sulfat und Thiosulfat als hauptsächlichste Zersetzungsprodukte zu erwarten. Andererseits hatte sich gezeigt, daß die H' -Konzentration der freien schwefligen Säure genügt, um die Umwandlung von Thiosulfat in Polythionat herbeizuführen. Da der Vorgang (26) Wasserstoffion liefert, muß im Verlauf der Bisulfitzersetzung schließlich eine Wasserstoffionenkonzentration erreicht werden, bei der die Polythionatbildung eintritt und die, da nun der Bisulfitverbrauch durch das Polythionat unterstützt wird, eine zunehmende Reaktionsbeschleunigung, also den autokatalytischen Verlauf der Zersetzung bedingt, der auch die ohne Selenzusatz vor sich gehende Bisulfitzersetzung nach den damit im geschlossenen Rohr früher ausgeführten Versuchen kennzeichnet.

Hiernach erwies es sich als notwendig, die Zersetzung der Bisulfitlösung in Abwesenheit von Selen und unter Ausschluß des Entweichens größerer Mengen von Schwefeldioxyd derart zu untersuchen, daß die einzelnen Reaktionsprodukte analytisch verfolgt wurden. Dazu diente die gleiche Versuchsanordnung, wie sie bei den in Gegenwart von Selen vorgenommenen Zersetzungsversuchen benutzt war. Als Versuchstemperatur wurde wieder 80° gewählt.

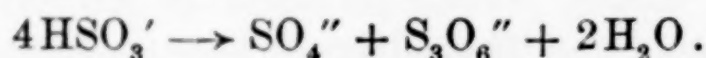
Die Durchführung dieser Versuche erwies sich aber als sehr schwierig. Die Zersetzung schreitet zunächst mehrere Wochen nur langsam fort; dann aber tritt die erwartete autokatalytische Beschleunigung ein, ohne daß vorher ein sicheres Anzeichen hierfür bemerkbar wäre. Gerade auf die Untersuchung in diesem Stadium kommt es aber an. Es ist bisher noch nicht gelungen, dieses zu fassen. Nur soviel konnte festgestellt werden, daß, der Erwartung gemäß, in dem anfangs trägen Zersetzungstadium Sulfat und Thiosulfat die Hauptprodukte der Zersetzung sind, und die mit Methylorange nachweisbare Acidität der Lösung in entsprechendem Maße zunimmt. Die sehr zeitraubenden Versuche sollen sobald als möglich wieder aufgenommen werden, damit auch dieser Teil des verwickelten Erscheinungsgebietes noch näher aufgeklärt wird.

5. Schluß.

Die Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

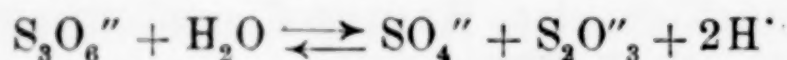
1. Die Selbstzersetzung von Bisulfitlösungen, deren Geschwindigkeit wie bekannt, durch Gegenwart von Selen sehr gesteigert wird, verläuft autokatalytisch beschleunigt.

2. Dabei entstehen als erste Zersetzungsprodukte Sulfat und Trithionat zu je einem Molekül:



3. Die früher gehegte Vermutung, daß Sulfat und Tetrathionat diese Zersetzungsprodukte seien, hat sich als irrig erwiesen.

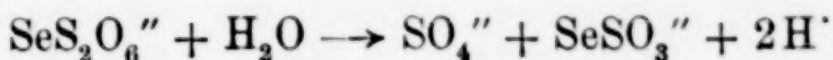
4. Je langsamer die Reaktion noch fortschreitet, um so mehr hat das Trithionat Zeit, nach



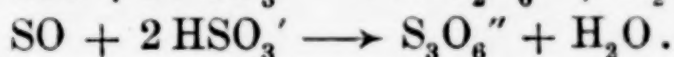
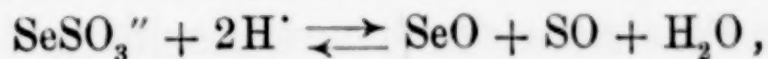
zu zerfallen; es entstehen als Nebenprodukte $\text{S}_2\text{O}_3''$ und 2H^+ .

5. Die Wasserstoffionen, deren Konzentration durch das Verschwinden von HSO_3' schneller zunimmt als die mit Methylorange als Indikator titrierbare Acidität, bedingen den autokatalytischen Verlauf der Bisulfitzersetzung.

6. Diese Wirkung beruht darauf, daß das Selenodithionat, in welches freies Selen oder selenige Säure in Bisulfitlösung sofort übergehen, durch Wasserstoffion eine beschleunigte Zersetzung erleidet nach:



7. SeSO_3'' reagiert mit Bisulfitlösung sofort unter Rückbildung von Selenodithionat und Neubildung von Trithionat vermutlich nach:



8. In Abwesenheit von Selen zersetzt sich das Bisulfit auch in höherer Temperatur sehr träge zunächst in Sulfat und Thio-sulfat nach: $4\text{HSO}_3' \longrightarrow 2\text{SO}_4'' + \text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}' + \text{H}_2\text{O}.$

9. Die hierbei entstehenden H' bedingen im weiteren Verlaufe der Zersetzung den auch hier, wahrscheinlich durch das Auftreten von Polythionaten vermittelten, autokatalytisch beschleunigten Reaktionsverlauf.

10. Die eingehende Verfolgung dieser Vorgänge ist zur Sicherstellung der in 9. gegebenen Deutung des auch bei Abwesenheit von Selen die Bisulfitzersetzung kennzeichnenden autokatalytisch beschleunigten Verlaufes noch erforderlich.

Dresden, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1928.

Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze.

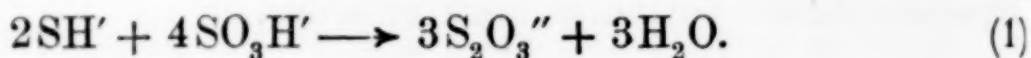
VII. Über die Wechselwirkung von Bisulfit und Sulfhydrat.

Von F. FOERSTER und E. KIRCHEISEN.

Mit einer Figur im Text.

I. Einleitung.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure entsteht die Lösung von Pentathionsäure und Tetrathionsäure neben freiem Schwefel, und nur Spuren von Thioschwefelsäure und Tri-thionsäure machen sich daneben bemerkbar. Läßt man statt der freien Säuren ihre primären Alkalisalze, also die Anionen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ bei geringer H' -Konzentration, aufeinander wirken, so entsteht, wie vor einiger Zeit schon mitgeteilt wurde¹⁾ in glatter und schneller Wechselwirkung das Anion der Thioschwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_3''$, wenn SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ im Molverhältnis 1:2 zur Wechselwirkung gelangen:



Dabei treten, wie auch schon mitgeteilt, in sehr geringem Maße die Produkte von Nebenvorgängen auf. Deren Betrag kann gesteigert werden durch Anwendung des Molverhältnisses, in welchem man Sulfhydrat und Bisulfit aufeinander wirken läßt. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind, wie sich zeigte, für die Theorie der Entstehung der Polythionsäuren von Bedeutung. Sie wurden daher näher verfolgt; über die dabei gewonnenen Ergebnisse soll im Folgenden berichtet werden.

2. Ausgangsmaterialien und Arbeitsweise.

Für die sichere Verfolgung des Reaktionsverlaufs ist es von ausschlaggebender Bedeutung, daß die Ausgangsstoffe tunlich genau hergestellte Lösungen von Sulfhydrat und Bisulfit sind, also weder die binären Salze M_2S bzw. M_2SO_3 noch die freien Säuren H_2S bzw. H_2SO_3 in nennenswert anderem Maße enthalten, als sie von Natur in den Lösungen von reinem Sulfhydrat bzw. Bisulfit im

¹⁾ F. FOERSTER u. E. TH. MOMMSEN, Ber. 57 (1924), 258.

Gleichgewicht auftreten. Bequem ist es ferner, wenn von beiden Stoffen genau gleichmolare Lösungen vorrätig gehalten werden.

Für die Herstellung der Sulfhydratlösung wurde $\frac{1}{1}$ n-Natronlauge, die aus reinstem, aus Natrium gewonnenem Natronhydrat bereitet war, in einen Litermeßkolben bis zur Marke eingefüllt und dann 100 cm^3 wieder abpipettiert, so daß nun für die bei der Überführung in NaHS eintretenden Volumenänderungen Raum war. Der Kolben wurde durch einen Ein- und Ableitungsrohr tragenden Korkstopfen verschlossen und nun aus einem KIPP'schen Apparat durch Wasser gut gewaschener Schwefelwasserstoff langsam eingeleitet. An einem Gasströmungsmesser konnte die eintretende H_2S -Menge ungefähr abgeschätzt werden, nachdem man sich durch eine Analyse des aus dem Schwefeleisen entwickelten Gases über seinen selten fehlenden, meist aber nicht erheblichen Gehalt an freiem Wasserstoff unterrichtet hatte. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wurde etwas länger als erforderlich fortgeführt und dann an Stelle dieses Gases ein langsamer Strom von Stickstoff, der durch Überleiten über glühendes Kupfer von allem Sauerstoff befreit war, durch die Lösung treten gelassen, während an das Ableitungsrohr ein gewogener Kaliapparat angeschlossen war. Bei bestimmter Arbeitsweise kennt man angenähert den in immer wiederkehrendem Maße in die Lösung getretenen Überschuß an Schwefelwasserstoff. Hatte der Kaliapparat diese Menge annähernd aufgenommen, so wurde die Stickstoffzufuhr unterbrochen, und während das Einleitungsrohr langsam emporgezogen wird, durch dieses ausgekochtes Wasser unter Stickstoffdruck bis zur Marke des Kolbens eintreten gelassen, und die Lösung gut durchgemischt. Nun kann durch Stickstoff eine kleine Probe der Lösung in einer Pipette emporgedrückt und analysiert werden, indem sie durch Bromwasser zu Sulfat oxydiert und ihr Schwefelgehalt nach dem Benzidinverfahren ermittelt wird. Meist ist er für die angewandte Menge NaOH noch etwas zu groß; man wiederholt daher das Abblasen mit Stickstoff, bis der von der Analyse angezeigte Betrag an überschüssigem Schwefelwasserstoff vom Kaliapparat aufgenommen ist. Da dieser, um seinen Zweck zu erfüllen, mit erheblich stärkerer als $\frac{1}{1}$ n-Alkalilauge beschickt werden muß, wird auch etwas Wasserdampf in ihm festgehalten. An seiner Gewichtszunahme muß daher eine für eine bestimmte Arbeitsweise zu ermittelnde kleine Korrektur angebracht werden. Auf solche Weise erhält man sehr angenähert eine 0,9 n-NaSH-Lösung. Sie ist unter Stickstoffdruck auf das sorgfältigste vor Luftzutritt geschützt auf-

zubewahren, wobei natürlich jede Berührung der Lösung mit Gummiverbindungen zu vermeiden ist. Durch Stickstoff wurden auch die von der Lösung anzuwendenden Teile in Pipetten emporgedrückt.

Für die Herstellung der Bisulfitlösung kann man ganz entsprechend verfahren, indem man aus flüssigem SO_2 900 cm³ $\frac{1}{1}$ n-NaOH genau zu NaSO_3H absättigt; einfacher ist es hier, von dem durch Umkristallisieren leicht in sehr hoher Reinheit zu gewinnenden Kaliumpyrosulfit auszugehen.

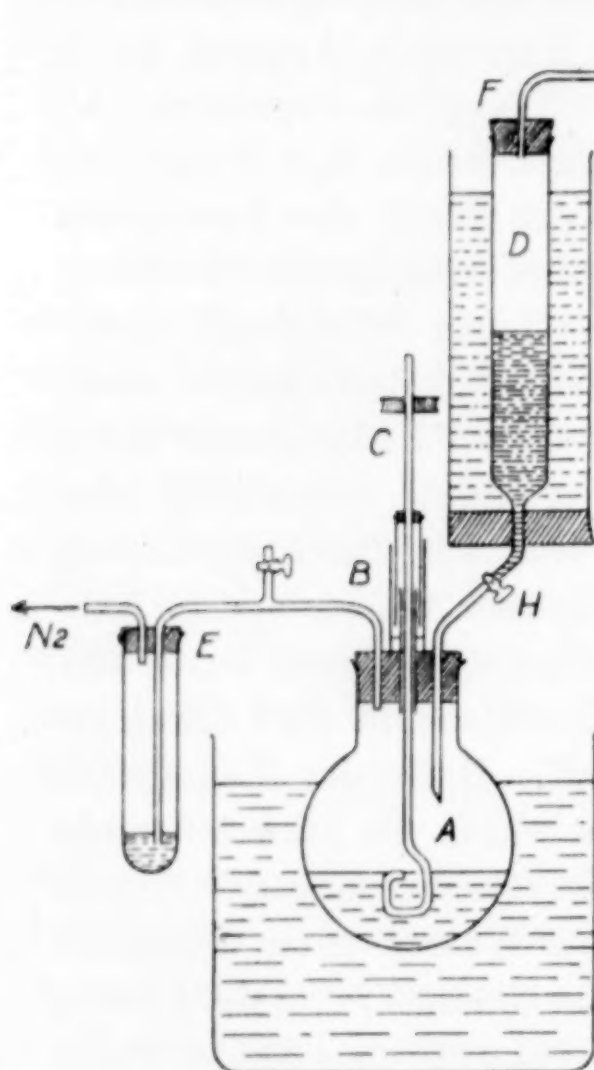


Fig. 1.

Um die zur Wechselwirkung bestimmten Lösungsmengen möglichst schnell und gleichmäßig zu vermischen, wurde als Reaktionsgefäß (Fig. 1) ein weithalsiger Rundkolben A benutzt, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen war. Durch die mittlere Bohrung ging die Führung eines in bekannter Weise mit Quecksilberverschluß B abgedichteten Rührers C, durch eine der seitlichen Bohrungen trat die Mündung eines Hahntrichters D, während die dritte Öffnung ein außen unter Wasser mündendes Gasableitungsrohr E trug. Der Hahntrichter trug als Verschluß einen Stopfen F, durch

den von Sauerstoff befreiter Stickstoff zugeführt werden konnte.

Nachdem der ganze Apparat mit Stickstoff gefüllt war, wurde unter kurzem Öffnen des Kolbens A, während der Stickstoff weiter durch ihn strömte, die abgemessene Probe der einen Lösung mit der Pipette rasch eintreten gelassen, der Stopfen wieder aufgesetzt und nun Hahn H geschlossen und in entsprechender Weise die abgemessene Menge der zweiten Lösung in D eingetragen. Nachdem der Rührer in Tätigkeit gesetzt war, wurde unter Stickstoffdruck die Lösung aus D nach A in einer gemessenen Zeit überfließen gelassen. Sollte über oder unter Zimmertemperatur gearbeitet werden, so konnten beide Lösungen durch die sie umgebenden Wassermengen

vor der Vermischung auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Nach bestimmter Reaktionszeit wurde dann der Inhalt von *A* mit ausgekochtem Wasser auf ein größeres, gemessenes Volumen gebracht, von dem bestimmte Bruchteile für die analytische Bestimmung der in der Lösung enthaltenen Stoffe herauspipettiert wurden.

3. Die benutzten Analysenverfahren.

In den Reaktionslösungen waren, da aus später zu erörternden Gründen ein Überschuß von Sulfhydrat nicht benutzt wurde, Thiosulfat, Bisulfit, Sulfit und Trithionat neben freiem Schwefel zu bestimmen, Sulfat entstand, wenn überhaupt, in so geringer Menge, daß im allgemeinen von seiner Bestimmung abgesehen werden konnte. Der gesamte Sulfitschwefel und der Thiosulfatschwefel wurden nach dem bewährten Verfahren von A. KURTENACKER¹⁾ bestimmt. Von großer Wichtigkeit war es, festzustellen, welcher Anteil des durch Titration mit Jod gemessenen gesamten Sulfitschwefels noch als Bisulfit, welcher als sekundäres Sulfit zugegen war. Man kann das Bisulfit annähernd durch Titration mit Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein bestimmen. Für die hier erforderliche Genauigkeit genügte dies aber nicht. Genauer wird die Bestimmung, wenn man nach J. M. KOLTHOFF²⁾ Thymolphthalein als Indikator verwendet. Läßt man reine Natronlauge bis zum Auftreten der Blaufärbung zufließen, fällt dann das entstandene SO_3'' durch Chlorbarium aus und fügt zu der dabei wieder farblos gewordenen Lösung aufs neue Natronlauge bis zum Wiederauftreten der Blaufärbung, so ist der Endpunkt des Vorganges $\text{HSO}_3' + \text{OH}' \longrightarrow \text{SO}_3'' + \text{H}_2\text{O}$ mit großer Schärfe zu bestimmen. Man kann andererseits auch das SO_3'' durch Titration mit Säure in HSO_3' überführen und Methylorange als Indikator zur Erkennung des Endpunktes benutzen; doch ist die Erkennung des Endpunktes hier etwas unsicherer als bei der erstgenannten Titration. Da diese aber das SO_3'' nur aus der Differenz von Gesamtsulfitschwefel und Bisulfitschwefel ergibt, haben wir, zumal für die Ermittlung kleiner Sulfitmengen, auch deren unmittelbare Bestimmung durch Titration mit Säure unter Anwendung von Methylorange nicht unterlassen.

¹⁾ A. KURTENACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 265.

²⁾ J. M. KOLTHOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1920), 69; vgl. auch K. TÄUFEL u. C. WAGNER, Z. analyt. Chem. 68 (1926), 25.

Da stets, wenn Polythionatschwefel in irgend nennenswerter Menge auftritt, die Lösung zugleich Sulfit enthält, und dieses, wie wir wissen, mit großer Geschwindigkeit die höheren Polythionate zu Trithionat abbaut¹⁾, kann der Polythionatschwefel nur als Trithionat auftreten. Zu seiner Bestimmung wurden Sulfit und Thiosulfat zunächst durch Schwefelsäure zerstört. Um jede das Bestehenbleiben des Trithionats gefährdende Temperaturerhöhung dabei zu vermeiden, wurde das Schwefeldioxyd unter Zuhilfenahme des Wasserstrahlpumpenvakuums mittels Durchleiten von Stickstoff bei Zimmertemperatur abgeblasen. Nach längstens $\frac{5}{4}$ Stunden reagiert die Lösung nicht mehr auf Jod; nachdem mit einem Jenaer Glasfilter der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert ist, wird die Lösung mit Bicarbonat neutralisiert und nun das Trithionat in der früher angegebenen Weise²⁾ durch Kochen mit Kupfervitriol und Wägen des ausgefällten Kupfersulfids bestimmt.

Wenn unter den Produkten der Reaktion zwischen Bisulfit und Sulfhydrat freier Schwefel auftritt, ist er so fein verteilt, daß er nicht filtrierbar ist. Durch Zusatz von etwas Lanthanchlorid³⁾ wird er zum Zusammenballen gebracht, und kann dann auf einem Jenaer Glasfilter gesammelt und nach Trocknen bei $85-90^{\circ}$ gewogen werden. Er ist nur zum Teil in Schwefelkohlenstoff löslich. Um das Filter von ihm zu reinigen, macht man ihn durch kurzes Erwärmen auf 130° vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff.

4. Die erhaltenen Ergebnisse.

a) Einwirkung von 1 Mol NaSH auf 2 Mol NaSO₃H.

Läßt man zu 100 cm³ der in der oben beschriebenen Art bereiteten Bisulfitlösung 50 cm³ der Sulfhydratlösung fließen, also auf 2 Mol NaSO₃H 1 Mol NaSH einwirken, so tritt etwas freier Schwefel in weißen Wolken auf und nach der Vereinigung der Lösung ist alles Sulfhydrat und fast aller Sulfit Schwefel verschwunden und dafür Thiosulfat entstanden. Die Mengen des abgeschiedenen Schwefels sind stets klein; ihr Betrag ist etwas größer, wenn die Vereinigung der Lösungen sehr schnell vor sich geht. Zweckmäßig stellt man die Zeit des Zusammentretens der Lösungen auf 5 Minuten ein. Die Menge des freien Schwefels und des verbliebenen Sulfit Schwefels

¹⁾ F. FOERSTER u. H. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 45.

²⁾ F. FOERSTER, u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 100.

³⁾ E. HEINZE, Journ. prakt. Chem. **99** (1919), 133.

vermindert sich im Laufe der Folgezeit, während die Ausbeute an Thiosulfat noch entsprechend zunimmt. Durch Erwärmen läßt sich diese Nachreaktion natürlich beschleunigen. Der Umstand, daß das in der Lösung gebliebene Sulfit trotz seiner nur kleinen Konzentration so leicht mit freiem Schwefel sich vereinigt, lehrt, daß es in Gestalt von SO_3'' vorliegt. Daher zeigt die Lösung nach der Vereinigung der beiden Bestandteile gegen Lackmus oder Phenolphthalein eine ganz schwach alkalische Reaktion.

An den Erscheinungen ändert sich nichts Erhebliches, wenn man die Lösung des Bisulfits in die des Sulfhydrats fließen läßt. Nur färbt sich diese jetzt zunächst gelb, indem der freiwerdende Schwefel Polysulfid bildet. Bei weiterem Zutritt des Bisulfits verschwindet die Gelbfärbung und eine gewisse Menge von freiem Schwefel scheidet sich ab. Am Ende hat die Lösung etwa die gleiche Zusammensetzung wie bei der umgekehrten Arbeitsweise.

Folgende Versuche erläutern die Erscheinung in quantitativer Hinsicht:

Bei Versuch 1 wurde die in der eben beschriebenen Weise hergestellte Lösung kurze Zeit nach der Vermischung der Komponenten verdünnt und der freie Schwefel durch Lanthanchlorid filtrierbar gemacht. Vom Gesamtschwefel 4,631 g war jetzt vorhanden:

als $\text{S}_2\text{O}_3''$	94,9 %
„ SO_3	1,9 %
„ S	1,3 %

In Versuch 2 wurde nach rascher Vereinigung der Komponenten eine Probe analysiert, und von der Mischung ein Teil 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, der andere kurze Zeit in siedendem Wasser gehalten. Die Lösung enthielt sofort nach der Herstellung von 4,631 g Gesamt-S 91,9% als $\text{S}_2\text{O}_3''$ und 1,8% als SO_3'' ; nach 24 Stunden 95,4% als $\text{S}_2\text{O}_3''$ und 0,4% als SO_3'' ; die erhitzte Probe enthielt 95,5% als $\text{S}_2\text{O}_3''$, 0,4% als SO_3'' und 0,5% als freien S.

Versuch 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Änderungen in der Lösung; die Bestimmung des abgeschiedenen S muß jetzt unterbleiben.

50 cm³ 0,9 m-NaSH traten in 5 Minuten zu 100 cm³ 0,9 m-NaSO₃H bei gewöhnlicher Temperatur.

Vom angewandten Gesamtschwefel 4,476 g war	Nach 25 Min.	Nach 7 Stdn.	Nach 24 Stdn.
Thiosulfat-S	95,3 %	96,5 %	96,6 %
Sulfit-S	1,3	0,7	0,7

Eine geringe Menge von freiem Schwefel war auch hier nach 24 Stunden noch vorhanden.

Über etwa 97% hinaus konnte die Ausbeute an Thiosulfat nicht gesteigert werden. Das Schicksal der nach Abzug des restlichen Sulfits noch verbleibenden 2—3% des angewandten Schwefels konnte nicht sicher ermittelt werden, da neben der großen Menge des Thiosulfats andere Schwefelsauerstoffverbindungen nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. Anscheinend sind auch kleine Sulfatmengen, vielleicht auch etwas Polythionat zugegen.

Noch deutlicher als im vorstehenden Versuch tritt die zwischen Sulfit und Schwefel eintretende Nachreaktion hervor, wenn in wesentlich verdünnterer Lösung gearbeitet wird.

Bei Versuch 4 wurden 50 cm³ 0,09 m-NaSH und 100 cm³ 0,09 m-NaSO₃H sehr schnell miteinander vereinigt; sofort nach dem Zusammenmischen wurde die Lösung verdünnt, der Schwefel mit Lanthanchlorid gefällt und die Lösung analysiert. Von dem insgesamt angewandten Schwefel 0,4631 g waren jetzt vorhanden 84,2% als Thiosulfat, 8,1% als Sulfit und 7,7% in elementarer Form.

Bei Versuch 5 und 6 wurden die Änderungen, die sich in der wie bei Versuch 4 hergestellten Lösung vollziehen, zeitlich verfolgt. Vom Gesamtschwefel 0,4631 g in 150 cm³ waren in der Lösung:

Versuch 5						Versuch 6		
Nach	1/4 Stde. %	3/4 Stdn. %	1 Stde. %	4 Stdn. %	7 Stdn. %	1/2 Stde. %	2 Stdn. %	5 Stdn. %
Als S ₂ O ₃ ''	90,9	92,2	93,1	94,7	95,9	90,7	93,3	95,6
„ SO ₃ ''	4,7	3,7	2,8	1,3	0,6	4,2	2,8	1,7

Soweit die Genauigkeit der Bestimmungen so kleiner Sulfitmengen neben einem großen Überschuß an Thiosulfat es erlaubt, darf aus diesen Versuchen geschlossen werden, daß die Nachreaktion in dem Vorgange $SO_3'' + S \longrightarrow S_2O_3''$ (2)

besteht. Man sieht aber, daß sie im allgemeinen nur von ganz geringem Umfange ist; den anfangs abgeschiedenen, an Menge meist auch nur geringfügigen freien Schwefel bringt sie bis auf kleine Reste zum Verschwinden.

b) Einwirkung von 1 Mol NaSH auf überschüssiges Bisulfit, also auf mehr als 2 Mol NaSO_3H .

Bei den folgenden Versuchen, bei denen die Einwirkung überschüssigen Bisulfits auf Sulfhydrat untersucht werden sollte, wurde zunächst stets die Lösung des Sulfhydrats in die des Bisulfits fließen gelassen. Die äußeren Erscheinungen beim Zusammentritt der Lösungen sind im wesentlichen die gleichen wie bei den früheren Versuchen, indem auch hier etwas freier Schwefel auftritt, und zwar schon dem Augenschein nach um so reichlicher, je größer der Bisulfitüberschuß ist. Auch hier findet nach dem Vermischen der Reaktionsteilnehmer eine Nachreaktion statt, da wiederum Sulfit unter den ersten Reaktionsprodukten auftritt. Da bei diesen Versuchen unter dem Einfluß überschüssigen Bisulfits stets Trithionat auftritt, und dieses in Lösung langsam sich zu Sulfat und Thiosulfat zersetzt, findet hier in den Lösungen eine weitere und zwar dauernde Nachreaktion statt, die das ursprünglich entstandene Thiosulfat vermehrt und zugleich Sulfat bildet. Ihre Reaktionsgeschwindigkeit ist aber glücklicherweise klein genug, daß bei Zimmertemperatur innerhalb der z. B. bei Versuch 3 als zur praktischen Vollendung der auf den freien Schwefel wirkenden Nachreaktion als genügend erkannten Zeit von einigen Stunden sie noch nicht merklich in die Produkte der primären Reaktion eingreift. Bei den folgenden Versuchen wurde daher längstens nach 6 Stunden, oft schon nach 2 Stunden, die Lösung auf ein größeres Volumen gebracht und an diesem die Analyse der Reaktionslösung vorgenommen. Die innerhalb dieser Zeit sich in der Lösung noch vollziehenden Nachreaktionen sind geringfügig; der weitaus größte Teil der Reaktion ist schon gleich nach dem Vermischen der angewandten Lösungen beendet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. Die für den SO_3 ''-Schwefel angegebenen Werte sind Mittelwerte aus den durch Titration mit Methylorange als Indikator unmittelbar gefundenen Sulfitmengen und denen, die sich aus der Differenz des Gesamtsulfitschwefels gegen den mit Thymolphthalein als Indikator alkalimetrisch ermittelten Bisulfitschwefel mittelbar ergaben.

Diese Versuche lehren, daß, je größer der Bisulfitüberschuß ist, einerseits um so weniger Thiosulfat aus der gleichen Menge Sulfhydrat entsteht, und andererseits um so mehr Trithionat, und daß mit der Menge des Trithionats auch die des Sulfits wächst. Sehr bemerkenswert ist, daß vom angewandten Bisulfitüberschuß meist

Übersicht 1.

50 cm³ etwa 0,9 m-NaSH-Lösung wurde bei Zimmertemperatur in überschüssige Bisulfitlösung treten gelassen.

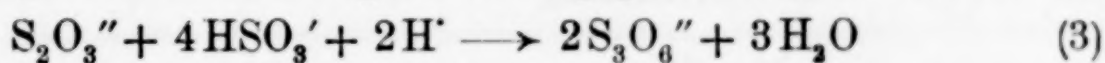
Versuch Nr.	Angewandt			Gefunden				
	cm ³ etwa 0,9 m- NaSO ₃ H	g Bi- sulfit-S	g Sulf- hydrat-S	g Thio- sulfat-S	g Bi- sulfit-S	g Sulf- it-S	g Tri- thionat-S	g ele- mentarer S
7	120	3,685	1,535	4,286	0,053	0,236	0,613	0,032
8	150	4,606	1,535	4,014	0,094	0,481	1,486	0,066
9	200	6,083	1,521	3,648	0,559	0,802	2,491	0,108
10	200	6,083	1,521	3,691	0,740	0,780	2,210	0,145
11	200	6,080	1,521	3,538	0,456	0,900	2,509	0,105
12	200	6,080	1,521	3,513	0,331	0,955	2,839	0,138
13	200	6,141	1,535	3,644	0,844	0,806	2,248	0,100
14	250	7,604	1,525	3,689	2,513	0,707	2,067	0,147
15	250	7,600	1,520	3,607	2,340	0,831	2,052	0,193

nur geringe Anteile übrig bleiben, z. B. da, wo dieser Überschuß 100% von der nach Gleichung (1) erforderlichen Menge betrug (Versuch 9—13), nur 11 bis höchstens 28%. Erst wenn ein noch größerer Überschuß an Bisulfit angewandt wird, bleibt das nun hinzugekommene Mehr an Bisulfit annähernd bestehen. Auch die übrigen Verschiebungen in Art und Menge der Reaktionsprodukte, die anfangs bei geringerem Bisulfitüberschuß verhältnismäßig stark sind, ändern sich schließlich nicht mehr erheblich. Werden die Versuche mit dem gleichen Mengenverhältnis von Sulfhydrat und Bisulfit unter etwa gleichen Bedingungen wiederholt, so sind die Ergebnisse, wie die Versuche 9—13 lehren, nicht ganz streng die gleichen. Die dann eintretenden Schwankungen in den relativen Mengen der Reaktionsprodukte sind aber wiederum gesetzmäßige, insofern um so mehr Trithionat entsteht, je weniger Thiosulfat auftritt, und zugleich um so weniger Bisulfit zurückbleibt, und um so mehr Sulfid gebildet wird. Doch sind diese Schwankungen, gemessen am angewandten Gesamtschwefel, verhältnismäßig gering, was natürlich nicht ausschließt, daß sie, gemessen an den in kleineren Beträgen auftretenden Substanzen, wie z. B. denen des verbleibenden Bisulfits, recht erheblich erscheinen.

Die Ergebnisse dieser Versuche führen zu dem Schlusse, daß, wenn 1 Mol Sulfhydrat mit mehr als 2 Mol Bisulfit zusammentrifft, nur ein Teil von diesem im Sinne der Gleichung (1) in Thiosulfat verwandelt wird, während ein anderer Teil des Bisulfits, und zwar in einem höheren Molekularverhältnis als es zur Thiosulfatbildung

erforderlich ist, in Trithionat verwandelt wird, wobei gewisse Anteile des Bisulfits in das sekundäre Sulfit übergehen. Die Entstehung freien Schwefels ist nach wie vor Nebenreaktion; sie wird aber offenbar durch die Wasserstoffionenkonzentration, die mit der in der Lösung verbleibenden Bisulfitmenge steigt, gefördert.

Hiernach sind Thiosulfat und Trithionat die Produkte zweier nebeneinander bei der Einwirkung von SH' auf $\text{SO}_3\text{H}'$ sich mit großer Geschwindigkeit abspielenden Vorgänge. Die Möglichkeit, daß das Trithionat in einer Folgereaktion aus dem zunächst entstandenen Thiosulfat und dem unverbrauchten Bisulfit sich gebildet haben könnte, ist hier ausgeschlossen. An sich ist die Wechselwirkung zwischen $\text{S}_2\text{O}_3''$ und HSO_3' durchaus möglich, wie früher¹⁾ dargetan wurde, aber sie verlangt eine gewisse H' -Konzentration, wie sie nur bei Gegenwart freier schwefliger Säure gegeben ist, um sich nach



zu vollziehen und auch dann verläuft diese Wechselwirkung bei Zimmertemperatur nur mit sehr beschränkter Geschwindigkeit. Im vorliegenden Falle aber ist die H' -Konzentration der Bisulfitlösung durch Gegenwart von SO_3'' noch vermindert, und trotzdem müßte die gedachte Wechselwirkung sehr schnell verlaufen, also kann sie nach den früheren Erfahrungen hier gar nicht in Betracht kommen.

Immerhin hielten wir es nicht für überflüssig, durch einige Versuche uns zu überzeugen, wie $\text{S}_2\text{O}_3''$ und HSO_3' bei den in obigen Versuchen auftretenden Konzentrationen bei Zimmertemperatur sich nebeneinander verhalten. Es wurden in 300 cm³ etwa solche Mengen Thiosulfat und Bisulfit gelöst, wie sie bei den mit dem größten Bisulfitüberschuß angestellten Versuchen 14 und 15 nebeneinander auftraten, und zugleich an Sulfit etwa so viel, wie dort entstanden war, oder wesentlich kleinere Mengen davon zugefügt, und die Lösung bei Zimmertemperatur im gut verschlossenen Gefäße stehen gelassen. Die in Übersicht 2 zusammengestellten Werte wurden erhalten:

Übersicht 2.

Versuch Nr.	Angewandt				Gefund. n. 18—20 Stdn.	
	g Thio- sulfat-S	g Bi- sulfit-S	g Sulfit-S	g Gesamt- sulfit-S	g Thio- sulfat-S	g Gesamt- sulfit-S
16	3,521	3,026	1,005	4,031	3,514	4,022
17	3,521	3,025	0,503	3,528	3,513	3,513
18	3,521	3,026	0,101	3,127	3,525	3,113

¹⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 172 ff.

Wie man sieht, sind Thiosulfat und Bisulfit auch dann, wenn nur ganz kleine Sulfitmengen zugegen sind, bei Zimmertemperatur praktisch gegeneinander wirkungslos innerhalb einer Zeit, die sehr viel länger ist als die längste, über welche bei obigen Versuchen die Reaktionslösung sich selbst überlassen blieb.

Läßt man andererseits eine Reaktionslösung, wie sie bei den Versuchen 14 und 15 entstand, mehrere Tage lang stehen, so beobachtet man, ähnlich wie bei den Versuchen 1—3, eine langsame Zunahme des Thiosulfats, während zugleich der Sulfitschwefel abnimmt, wie folgendes Beispiel zeigt:

Versuch Nr. 19.

Zeit nach Beendigung des Zusammentritts von Sulfhydrat- und Bisulfitlösung	g Thiosulfat-S	g Gesamt- sulfit-S
wenige Minuten	3,556	3,294
2 Tage	3,662	3,251
4 "	3,763	3,191
7 "	3,975	3,004

Es dürfte sich hierbei im wesentlichen um die Aufnahme freien Schwefels durch SO_3 handeln, wenn auch dieser Vorgang durch die Thiosulfat erzeugende Verseifung des Trithionats überlagert sein kann. Aber alle diese Änderungen sind geringfügige, auf ganz langsamen Folgevorgängen beruhende nachträgliche Verschiebungen zwischen den Reaktionsprodukten, die beim Zusammenbringen von Sulfhydrat und Bisulfit fast augenblicklich sich bilden. Für den Mechanismus der dabei sich abspielenden Reaktion können sie nicht in Betracht kommen.

Dagegen ist für dessen Aufklärung die Tatsache von Bedeutung, daß das Ergebnis der Reaktion sich in überraschender Weise

Übersicht 3.

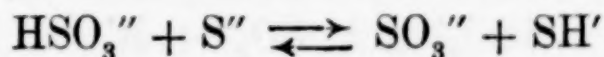
Zu 50 cm³ etwa 0,9 m-NaSH-Lösung wurde bei Zimmertemperatur von 0,9 m-NaSO₃H-Lösung ein Überschuß fließen gelassen.

Vers. Nr.	A n g e w a n d t				G e f u n d e n				Fehlbetrag g
	cm ³ etwa 0,9 m- NaSO ₃ H	g Bisulfit-S	g Sulf- hydrat-S	Ins- gesamt g	g Thio- sulfat-S	g Bisulfit-S	g Sulfit-S	Ins- gesamt g	
20	200	6,141	1,535	7,676	4,419	3,133	0,074	7,626	0,050
21	200	6,083	1,521	7,604	4,413	3,017	0,026	7,456	0,148
22	220	6,755	1,535	8,290	4,450	3,681	0,040	8,171	0,119

ändert, wenn man, anstatt wie bisher die Sulfhydratlösung zum Überschusse der Bisulfitlösung fließen läßt, nun umgekehrt die überschüssige Bisulfitlösung in die Sulfhydratlösung treten läßt. Über die Wirkung dieser Maßnahme geben die in der Übersicht 3 zusammengestellten Versuche Auskunft.

Diese Versuche sind nach den Mengen der miteinander vermischten Lösungen unmittelbar mit Versuch 9—13 zu vergleichen. Man erkennt aber, daß jetzt das Ergebnis von deren Wechselwirkung ein ganz anderes ist. Die Thiosulfatbildung ist jetzt etwa diejenige, welche im Sinne von Gleichung (1) nach der angewandten Menge Sulfhydrat zu erwarten ist, in der Tat treten etwa 96% davon auf. Demgemäß bleibt der Bisulfitüberschuß fast unvermindert in der Reaktionslösung. Nur ganz kleine Mengen des sekundären Sulfits sind entstanden; daneben ist kein freier Schwefel abgeschieden, die Lösungen bleiben völlig klar. Vielleicht ist neben dem Sulfit eine geringe Menge Trithionat entstanden; ihr Nachweis ließ sich aber bei dem großen Überschuß an Thiosulfat und Bisulfit nicht bewerkstelligen.

Diesen Reaktionsverlauf hat auch F. RASCHIG¹⁾ beobachtet, als er eine Lösung von Bisulfit in eine solche von Schwefelnatrium fließen ließ. Dabei liefert zunächst der Vorgang



das zur Reaktion erforderliche SH' , während SO_3'' als Nebenprodukt auftritt.

5. Theoretische Erörterung der Versuchsergebnisse.

Die tiefgreifende Änderung, die der Reaktionsverlauf zwischen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ erfährt, je nachdem man einen Bisulfitüberschuß zum Sulfhydrat oder dieses zu einem Bisulfitüberschuß fließen läßt, erlaubt keine andere Deutung, als daß die Wechselwirkung von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ in sehr schnellen Vorgängen zunächst zu einem unbeständigen Zwischenprodukte führt, und daß dieses, je nach den Konzentrationsverhältnissen der es erzeugenden Ionen diese momentan entweder in Schwefel und Sulfit bzw. Thiosulfat oder in Trithionat überführt.

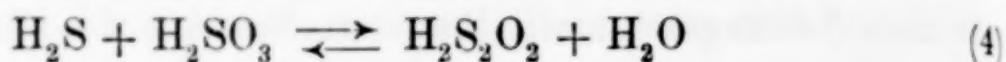
Eine Zwischenverbindung, die für beide Vorgänge gleich befähigt erscheint, ist das hypothetische Schwefelmonoxyd SO .

Die Annahme der Oxydationsstufe SO als Zwischenkörper hat sich schon mehrfach bei den früheren Untersuchungen für die Deutung

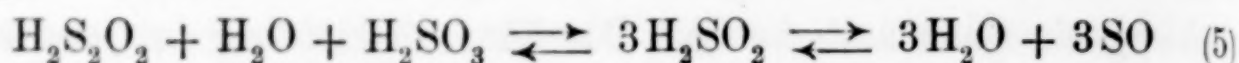
¹⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 303—304.

der Beziehungen zwischen dem Thiosulfat und den Polythionaten als zweckmäßig erwiesen.¹⁾

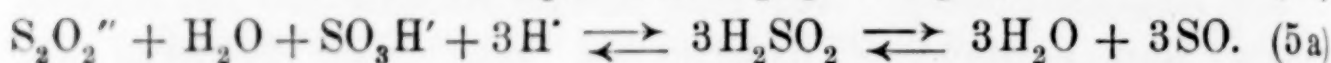
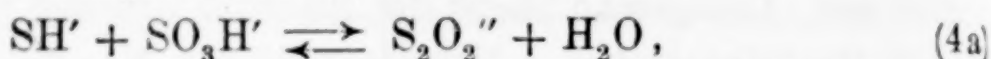
Daß der primäre Vorgang zwischen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ kaum anders als der zwischen H_2S und H_2SO_3 verlaufen wird, ist zu erwarten. Für diesen wurde es früher wahrscheinlich gemacht²⁾, daß er über das Gleichgewicht



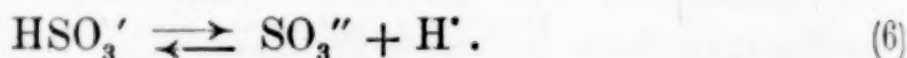
nach



zur Oxydationsstufe SO führt. Die Wechselwirkung zwischen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ würde entsprechend zu denken sein:

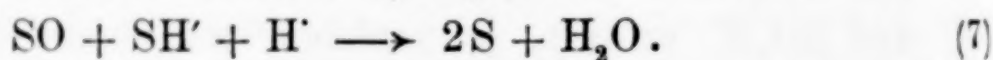


Die an $1\text{SH}'$ und $2\text{SO}_3\text{H}'$ gegenüber den Gleichungen (4) und (5) hier fehlenden H' , von denen jedes entstehende SO eines verbraucht, müssen jetzt von anderen Reaktionsteilnehmern geliefert werden. Dazu kommt von den beiden Anionen SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ vor allem dasjenige in Betracht, welches die höhere Affinitätskonstante besitzt, d. h. $\text{SO}_3\text{H}'$; es liefert, solange es noch genügend vorhanden ist, H' durch Rechtsverschiebung des Gleichgewichts

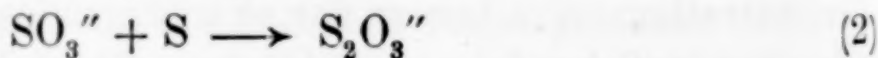


Das im Gleichgewicht (5a) aufgetretene, unbeständige Oxyd SO kann nun auf die Reaktionsteilnehmer selbst alsbald weiter einwirken, indem es sich als Oxydationsmittel ihnen gegenüber betätigt.

SH' werden dabei zu Schwefel oxydiert:



Die hierfür erforderlichen H' werden wieder durch Gleichgewicht (6) geliefert. Insgesamt werden also nach (7) und (5a) auf zwei freiwerdende Schwefelatome auch $2\text{H}'$ verbraucht, entstehen also $2\text{SO}_3''$, d. h. gerade die Mengen, welche nach



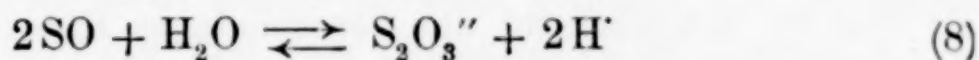
Thiosulfat bilden. Wenn also, wie es nach den Gleichungen (4a) und (5a) erforderlich ist, $1\text{SH}'$ und $2\text{SO}_3\text{H}'$ das Oxyd SO bilden, werden, wenn dieses auf SH' einwirkt, wiederum auf $1\text{SH}'$ $2\text{SO}_2\text{H}'$ benötigt,

¹⁾ F. FOERSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 228; F. FOERSTER u. R. VOGEL, ebenda 155 (1926), 161; F. FOERSTER u. H. CENTNER, ebenda 157 (1926), 45.

²⁾ F. FOERSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922), 92; F. NOACK, ebenda 146 (1925), 239.

um Schwefel und Sulfit zu bilden. Soweit diese momentan zu Thiosulfat zusammentreten, entsteht dieses; soweit die Reaktionsgeschwindigkeit dazu nicht ausreicht, bleiben zunächst äquivalente Mengen S und SO_3'' bestehen, um in langsamer Nachreaktion noch weiter Thiosulfat zu bilden. So führt das Zusammenwirken von $1\text{SH}'$ und $2\text{SO}_3\text{H}'$ in momentaner Reaktion weitgehend zu einer neutralen Thiosulfatlösung, und der Umfang der Nachreaktion ist um so größer, in je kleinerer Konzentration die Reaktionsteilnehmer angewandt wurden, wie es die Versuche 1—6 gelehrt haben.

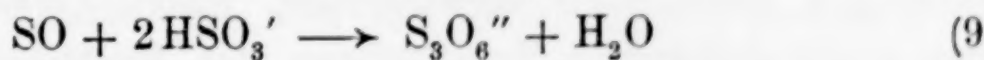
Die Entstehung einer neutralen Thiosulfatlösung könnte auch als unmittelbar aus SO vor sich gehend gedacht werden nach einem Vorgange, der in einfachster Weise nach



zu formulieren wäre, und der, wie man sieht, die bei der Entstehung von 2 SO nach (5a) verbrauchten $2\text{H}'$ zurückliefern würde. Da aber in SO der Schwefel zweiwertig, in $\text{S}_2\text{O}_3''$ aber ein Schwefelatom sechswertig auftritt, ist eine unmittelbare Entstehung von $\text{S}_2\text{O}_3''$ aus SO kaum wahrscheinlich. Sie dürfte auf diesem Wege wohl über Zwischenverbindungen vor sich gehen, deren Wechselwirkung sich vielleicht nicht momentan vollziehen könnte¹⁾, und dann für die Thiosulfatbildung im vorliegenden Falle höchstens als Nebenreaktion in Betracht käme.

Die Annahme dieses Vorgangs ist für die Deutung der Erscheinungen also vielleicht entbehrlich, wenn auch die Bedingungen, die einen augenblicklichen Verlauf von Vorgang (2) sichern, noch nicht völlig klargestellt sind.

Trifft SO nun mit einer größeren HSO_3' -Konzentration zusammen, als sie für dessen Einwirkung auf SH' zwangsweise noch herangezogen wird, so ist auch der Vorgang



möglich und führt zu Trithionat.

Da dem dabei benötigten SO nach (5a) der Verbrauch von $1\text{H}'$ entspricht, muß die Entstehung von $1\text{S}_3\text{O}_6''$ mit dem Auftreten von $1\text{SO}_3''$ verbunden sein.

Angesichts der außerordentlich großen Geschwindigkeit von Vorgang (7), kann Vorgang (9) nur eintreten, wenn er einerseits eine ähnliche Geschwindigkeit besitzt, und andererseits das primär entstehende SO bei seinem Auftreten in der Lösung in höherem Maße

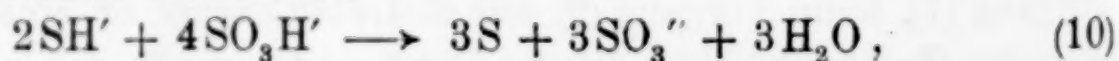
¹⁾ Vgl. hierzu die folgende Mitteilung VIII.

$\text{SO}_3\text{H}'$ vorfindet, als sie für die Wechselwirkung von SO mit SH' mitbenötigt werden. Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn 1 Mol Sulfhydrat in eine Lösung tritt, die mehr als 2 Mol Bisulfit enthält, wie es bei den Versuchen der Übersicht 1 der Fall war. Je größer der Bisulfitüberschuß ist, um so mehr SO kann gegenüber $\text{SO}_3\text{H}'$ zur Wirkung kommen; das zeigen die Versuche. Tritt aber überschüssiges Bisulfit zur Sulfhydratlösung, so werden die ersten zufließenden Anteile ganz für Vorgang (7) verbraucht, und dieser ist bei seiner enormen Geschwindigkeit schon beendet, der Vorrat an SO dadurch erschöpft, wenn der über den Bedarf dieses Vorgangs hinausgehende Betrag an Bisulfit in die Lösung gelangt. Allem Anscheine nach ist die Reaktionsgeschwindigkeit von (7) etwas größer als von (9), entsprechend der verschiedenen Fähigkeit von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$, auf SO reduzierend einzuwirken, so daß beim Zusammentreffen dieser Anionen in dem für Vorgang (7) erforderlichen Verhältnis Vorgang (9) nicht in nachweisbarem Umfange sich dem mit ihm im Wettbewerb stehenden Vorgange beigesellen kann.

Der im Schoße einer überschüssigen Bisulfitlösung frei werdende Schwefel wird von deren H' -Konzentration anscheinend etwas stärker zu langsamer löslichen Aggregaten zusammengeballt, so daß jetzt etwas mehr davon zunächst übrig bleibt. Vollzieht sich aber der Vorgang anfangs in einer Sulfhydratlösung, so nimmt diese den Schwefel zu Polysulfid auf, welches, wenn es mit weiterem Bisulfit reagiert, den Schwefel in feinsten, sehr rasch reagierender Form freigibt, so daß er jetzt schon am Ende des Bisulfitzusatzes vollständig verschwunden ist.¹⁾

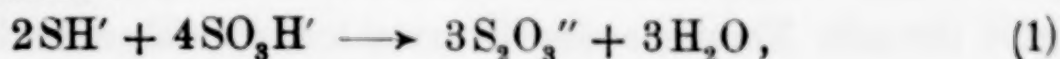
Damit lassen sich die auf den ersten Blick so überraschenden Beobachtungen einfach und einheitlich verstehen. Es erübrigt nur zu prüfen, ob der beim Zutritt der Sulfhydratlösung zum Bisulfitüberschuß beobachtete verwickeltere Reaktionsverlauf auch nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktionsprodukte untereinander und zu den Ausgangsstoffen den theoretischen Darlegungen entspricht. Faßt man für die verschiedenen Reaktionsprodukte die stöchiometrischen Beziehungen von Ausgangs- und Endprodukt in Gleichungen zusammen, so ergibt sich:

für Schwefel und Sulfit:

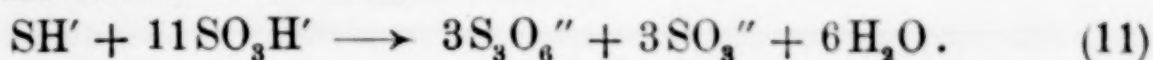


¹⁾ Mischt man gleiche Volumina von 1 m- Na_2SO_3 und 1 m- Na_2S_2 , so dauert es bei etwa 35° einige Minuten, bis die Mischung sich entfärbt hat, da jetzt nicht freier, sondern als S_2'' gebundener Schwefel an SO_3'' abzugeben ist.

für Thiosulfat:

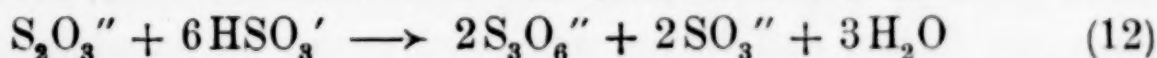


für Trithionat und Sulfit:



Die zum Vergleich der Beobachtung mit der Theorie benötigte Rechnung kann in verschiedener Weise vorgenommen werden je nach dem Produkte, von dem dabei ausgegangen wird. Zweckmäßig wird man dazu die am sichersten bei der Analyse zu bestimmenden Stoffe wählen. Das sind das Bisulfit und das Thiosulfat.

Geht man von ersterem aus, so gestaltet sich die Rechnung am übersichtlichsten, wenn man für sie annimmt, daß zunächst alles Sulfhydrat, soweit es nicht freien Schwefel geliefert hat, Thiosulfat gebildet hat, und daß ein Teil vom Thiosulfat — im Gegensatz zum wirklichen Geschehen — mit Bisulfit sich zu Trithionat und Sulfit umsetzt, was im Sinne der Gleichung [aus (1) und (11)]



geschehen müßte.

Wenn man von der angewandten Menge Bisulfitschwefel folgende Beträge abzieht:

- a) die übrig gebliebene Menge Bisulfitschwefel,
- b) $\frac{4}{3}$ des freien Schwefels, d. h. die nach (10) zu seiner Entstehung benötigte Bisulfitmenge,
- c) die gefundene Menge von Trithionatschwefel, die im Sinne von Gleichung (12) der zu seiner Erzeugung erforderlichen Menge von Bisulfitschwefel gleich wäre,

so bleibt ein Betrag von Bisulfitschwefel übrig, der zur Thiosulfatbildung verbraucht wäre, und der im Sinne von Gleichung (1) mit $\frac{3}{2}$ multipliziert, die insgesamt entstandene Menge von Thiosulfatschwefel ergeben müßte. Da aber mit Gleichung (12) gerechnet ist, und hiernach $\frac{1}{3}$ des gefundenen Trithionatschwefels als Thiosulfatschwefel wieder verbraucht sein müßte, kann nur die um diesen Betrag gekürzte Menge an Thiosulfatschwefel erhalten worden sein. Das wäre dann die berechnete Menge an Thiosulfatschwefel, die mit der gefundenen zu vergleichen wäre.

Andererseits kann man die zu erwartende Menge an Sulfit-schwefel berechnen; denn ihr Betrag muß einesteils nach Gleichung (10) dem des freien Schwefels, anderenteils nach Gleichung (11) dem dritten Teile des Trithionatschwefels gleich sein. Mit der Summe dieser Beträge muß der des gefundenen Sulfitschwefels übereinstimmen.

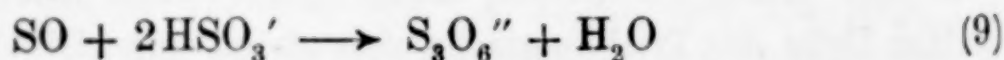
Einen Vergleich der so berechneten mit den gefundenen Werten gibt für alle Versuche der Übersicht 1 die folgende Übersicht 4.

Übersicht 4.

Vers.-Nr.	g Thiosulfat-S		g Sulfit-S	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
7	4,276	4,286	0,236	0,236
8	3,912	4,014	0,561	0,481
9	3,539	3,648	0,938	0,802
10	3,673	3,691	0,882	0,780
11	3,646	3,538	0,941	0,900
12	3,462	3,513	1,026	0,955
13	3,625	3,644	0,849	0,806
14	3,553	3,689	0,836	0,707
15	3,744	3,607	0,877	0,836

Für das Thiosulfat stimmen Rechnung und Beobachtung so gut überein, wie man es nur erwarten kann. Wenn für das Sulfit ein nicht ganz so befriedigendes Ergebnis herauskommt, so liegt das einerseits daran, daß die am wenigsten genau bestimmbaren Beträge, die des freien Schwefels und des Trithionats hierbei zugrunde gelegt sind, und andererseits daran, daß kleine Abweichungen in der Genauigkeit der Einstellung der Ausgangslösungen, z. B. ein Verbleiben eines geringen Restes von Schwefelwasserstoff in der Sulfhydratlösung, das Ergebnis belasten. Zieht man dies in Betracht, so dürfen auch die Ergebnisse für den Sulfit Schwefel als befriedigende Bestätigung der Theorie gewertet werden.

Die Versuche zeigen als besonders bemerkenswerten Befund, daß beim Zusammenwirken von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$ unter bestimmten Bedingungen in einer bei gewöhnlicher Temperatur momentan verlaufenden Reaktion Trithionat entstehen kann, und zwar nicht über zuvor gebildetes Thiosulfat, daß dieses vielmehr aus den gleichen Ausgangsstoffen neben Trithionat hervorgeht. Als die für die Entstehung beider Stoffe, bzw. beim Thiosulfat für seine Ausgangsbestandteile S und SO_3'' , bei der hier besprochenen Reaktion maßgebende Verbindung darf die Oxydationsstufe des Schwefelmonoxyds angesehen werden. Das ist das gleiche theoretische Ergebnis, zu dem die Beobachtungen über die rasche Entstehung von Trithionat bei der unter der katalytischen Wirkung des Selens vor sich gehenden Bisulfitzersetzung geführt haben.¹⁾ Man darf also wohl sagen, daß die Annahme des Vorgangs

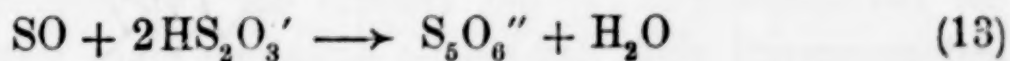


¹⁾ Mitteilung VI.

überall da, wo die Oxydationsstufe SO neben HSO_3' auftreten kann, durch sichergestellte Tatsachen gerechtfertigt ist. In diesem Vorgange ist mindestens einer der Grundvorgänge zu erblicken, die zu den Polythionsäuren führen.

Die Entstehung der Oxydationsstufe SO ist gegeben z. B. durch den Zerfall des Systems $\text{S}_2\text{O}_3'' + 2\text{H}'$, oder des Systems $\text{SeSO}_3'' + 2\text{H}'$, oder bei der Wechselwirkung von SH' und $\text{SO}_3\text{H}'$. Letztere liegt auch bei der Entstehung der WACKENRODER'schen Lösung vor. Hier wirkt, da SO_2 in Wasser weit löslicher ist als H_2S , stets ein großer Überschuß von $\text{SO}_3\text{H}'$ auf SH' und gibt dadurch die Bedingungen zur Entstehung von Trithionsäure. Andererseits verhindert hier die verhältnismäßig hohe H' -Konzentration, daß SO_3'' in merklichem Betrage entsteht und mit freiem Schwefel Thiosulfat in größerer Menge bildet. Dieses tritt also nur in untergeordnetem Maße auf und dafür viel freier Schwefel. Durch ihn kann die Trithionsäure in die höheren Polythionsäuren übergeführt werden, so daß von jener nur Spuren übrig bleiben, während tatsächlich so gut wie ausschließlich Tetrathionsäure und Pentathionsäure auftreten. Wäre kein anderer Vorgang als dieser für die Entstehung der Polythionsäuren bestimmend, so wäre die Trithionsäure auch in der WACKENRODER'schen Lösung die alleinige Ausgangssubstanz für die höheren Polythionsäuren. Das gleiche haben vor kurzem auch BASSETT und DURRANT ausgesprochen; unsere Untersuchungen führen also zum gleichen Ergebnis wie die der genannten Forscher, allerdings, wie man sieht, nur bedingt.¹⁾

In früheren Darlegungen wurde umgekehrt die Pentathionsäure als Ausgangssubstanz der Polythionsäuren angesprochen, und die Entstehung der niederen Polythionsäuren der entschwefelnden Wirkung der schwefligen Säure auf die Pentathionsäure zugeschrieben, womit die tatsächlich in der WACKENRODER'schen Lösung auftretenden Mengenverhältnisse der einzelnen Polythionsäuren im Einklange stehen. Als der die Pentathionsäure erzeugende Vorgang wurde ein solcher im Sinne der Gleichung



angenommen. Er setzt eine H' -Konzentration, wie man sieht, voraus, neben der das saure Anion der starken Thioschwefelsäure in merklicher Konzentration existenzfähig wäre. In einer Lösung von Sulfhydrat und Bisulfit kann er auf Thiosulfat also nicht wirken, eher

¹⁾ Näheres hierüber in Mitteilung VIII.

ist es in der Lösung der schwefligen Säure möglich und noch mehr dann, wenn schon eine gewisse Menge der starken Polythionsäuren entstanden ist. Ob dann das stets auftretende Thiosulfat wirklich dem nach Analogie mit Vorgang (9) durchaus wahrscheinlichen Vorgänge (13) unterliegen kann, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Wenn dabei Anhaltspunkte für die tatsächliche Möglichkeit von Vorgang (13) erbracht werden, so wäre damit gezeigt, daß in der WACKENRODER'schen Lösung sowohl Trithionsäure wie Pentathionsäure in analoger Weise aus $\text{SO}_3\text{H}'$ bzw. $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}'$ entstehen können, um dann durch freien Schwefel in höhere, durch schweflige Säure in niedere Polythionsäuren verwandelt zu werden.

6. Schluß.

Die Hauptergebnisse der Untersuchung sind folgende:

1. Reine Sulfhydrat- und Bisulfitlösung geben, wenn sie im Verhältnis $1\text{MSH}:2\text{MSO}_3\text{H}$ vermischt werden, bei gewöhnlicher Temperatur in momentaner Umsetzung in fast theoretischer Ausbeute Thiosulfat:

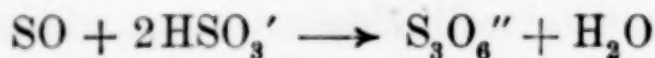


2. Als Nebenprodukte entstehen Schwefel und Sulfit im Mengenverhältnis $1\text{S}:1\text{SO}_3''$.

3. Bei Gegenwart von Bisulfit in einer Menge, die das Verhältnis $1\text{MSH}:2\text{MSO}_3\text{H}$ übersteigt, werden, und zwar auch in momentaner Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, neben Thiosulfat Trithionat und Sulfit gebildet; der Anteil an diesen Produkten wächst bei zunehmendem Bisulfitüberschuß.

4. Die zum Thiosulfat führenden Vorgänge verlaufen so außerordentlich rasch, daß die Wirkung eines Bisulfitüberschusses nur hervortritt, wenn die Sulfhydratlösung zur Bisulfitlösung gebracht wird. Bei der umgekehrten Arbeitsweise entsteht nur Thiosulfat, und der über das Verhältnis $1\text{MSH}:2\text{MSO}_3\text{H}$ angewandte Bisulfitüberschuß bleibt unverändert.

5. Die Theorie der Vorgänge wird gegeben und gezeigt, daß die Beobachtungen für die Theorie der Polythionatbildung dadurch bedeutungsvoll sind, daß sie die Annahme eines wahrscheinlich nach



momentan verlaufenden Vorgangs rechtfertigen.

Dresden, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1928.

Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze.**VIII. Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Bassett und R. G. Durrant: Die gegenseitigen Beziehungen von Säuren des Schwefels.**

VON F. FOERSTER.

In einer groß angelegten Untersuchung haben H. BASSETT und R. G. DURRANT¹⁾ die gegenseitigen Beziehungen der Säuren des Schwefels auf Grund ihrer experimentellen Erfahrungen eingehend theoretisch behandelt. Wenn ich hierzu mir einige Bemerkungen gestatte, so entspringt dies dem Bedürfnis, es zu begründen, daß ich in den vorausgehenden beiden Mitteilungen von den Auffassungen, zu denen die im Dresdener Laboratorium über die Säuren des Schwefels ausgeführten Untersuchungen mich schrittweise geführt haben, auch angesichts der Darlegungen der englischen Fachgenossen nicht abgewichen bin.

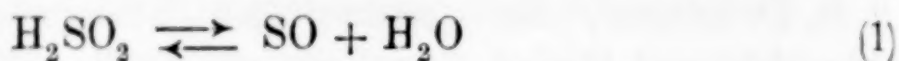
In bezug auf die beobachteten Tatsachen besteht, soweit sie gleiche Erscheinungsgebiete betreffen, vollständige Übereinstimmung. Abweichungen bestehen hinsichtlich der theoretischen Deutung.

Die chemischen Vorgänge, welche die komplizierteren Säuren des Schwefels erzeugen, beruhen vor allem auf der Wechselwirkung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure bzw. ihrer Ionen. Von diesen sind S'' und SO_3'' gegeneinander wirkungslos, SH' und SO_3H' führen zu Thiosulfat bzw. Trithionat, SH_2 und SO_3H_2 zu den Polythionsäuren. In allen Fällen, in denen Reaktion überhaupt eintritt, kann auch freier Schwefel auftreten und sich dadurch an den Umsetzungen beteiligen, daß er niedriger geschwefelte Ionen zu höher geschwefelten aufbaut, während diese wiederum der abbauenden Wirkung von SO_3'' bzw. S'' unterliegen können. Die letzte Ursache dieser Vorgänge ist also die Fähigkeit der schwefligen Säure oxydierend zu wirken. Als Reduktionsprodukt der schwefligen Säure tritt dabei nach der übereinstimmenden Ansicht aller

¹⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, Journ. Chem. Soc. 1927, 1401—1468.

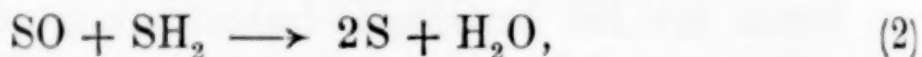
auf diesem Gebiete hervorgetretenen Chemiker eine der Oxydationsstufe SO angehörige Verbindung auf, zu der als einfachstes Hydrat die Sulfoxylsäure gehört. Von dieser Auffassung gehen auch H. BASSETT und R. G. DURRANT aus. Meinungsverschiedenheiten bestehen über den Weg, auf dem diese Oxydationsstufe sich bildet, wie über etwa auf diesem Wege noch auftretende Zwischenprodukte. Die große Unbeständigkeit der Oxydationsstufe SO bedingt ihre rasche weitere Veränderung nach mannigfaltigen Richtungen; auch über die hierbei von den Vorgängen eingeschlagenen Wege sind die Ansichten verschieden.

Um diese zu formulieren, habe ich die Annahme gemacht, daß ähnlich wie die schweflige Säure auch die jedenfalls weit schwächere Sulfoxylsäure in Lösung mit ihrem Anhydrid im Gleichgewicht

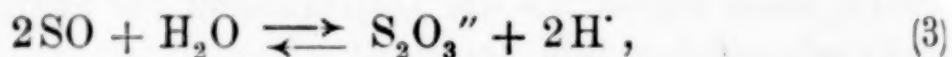


steht. Ihre weitere Betätigung wäre dann am einfachsten im Sinne folgender Gleichungen auszudrücken:

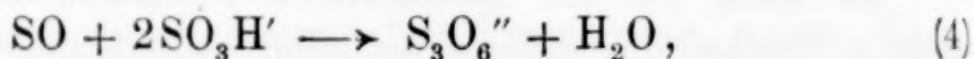
der freie Schwefel entsteht nach



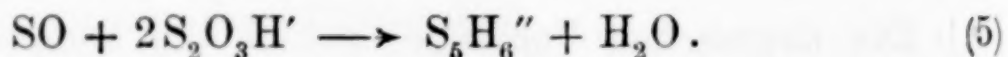
die Thioschwefelsäure nach



die Trithionsäure nach



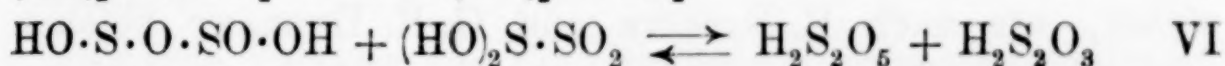
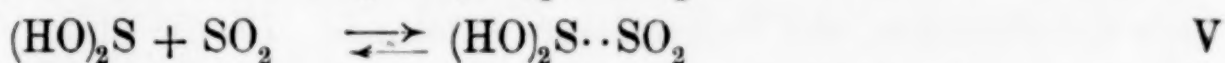
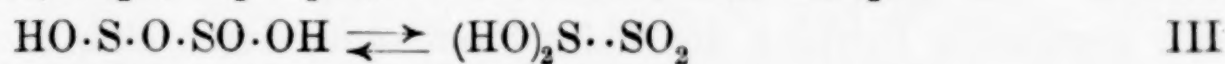
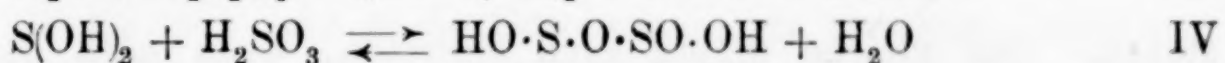
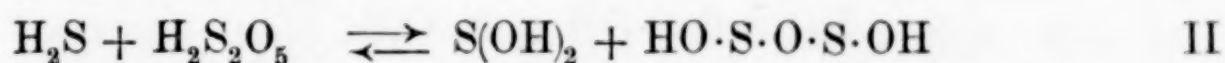
die Pentathionsäure nach



Hierbei erscheinen Vorgang (4) und (5) als Oxydationsvorgänge, die nach Verschwinden des Reduktionsmittels H_2S bzw. SH' eintreten können, und deren Annahme ein besonderes stark ausgeprägtes Oxydationsvermögen der Oxydationsstufe SO zur Voraussetzung hat. Auch sonst geben oft die niederen Oxydationsstufen von Nichtmetallen, wie die Hypohalogenite oder die salpetrige Säure, ihren Sauerstoff leichter an Reduktionsmittel ab als die entsprechenden höheren Oxyde. Diese Zurückführung der Vorgänge auf ein Oxyd SO soll keineswegs die Annahme bedeuten, daß etwa dieses Oxyd wirklich der alleinige Träger der von der Oxydationsstufe der Sulfoxylsäure bedingten weiteren Reaktionen im Gebiet der Schwefelsauerstoffverbindungen ist. Sie soll nur zeigen, wie in tunlich einfacher und einheitlicher Weise die gegenseitigen Beziehungen der bei

der Reduktion der schwefligen Säure auftretenden Reaktionsprodukte zum Ausdruck zu bringen sind.

Wesentlich verwickelter ist die Auffassung, zu der H. BASSETT und R. G. DURRANT schon über die Art der Entstehung der Thioschwefelsäure aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure gelangen. Auf Grund ihrer interessanten Untersuchungen der hydroschwefligen Säure bzw. dem Formaldehydabkömmling der Sulfoxylsäure erörtern sie verschiedene Formen, in denen die Oxydationsstufe SO in der Lösung wirksam werden kann, und sie formulieren die von ihnen zwischen dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure einerseits, und der Thioschwefelsäure andererseits angenommenen Vorgänge folgendermaßen, wobei die römischen Ziffern die gleichen sind, welche H. BASSETT und R. G. DURRANT zur Bezeichnung der Vorgänge gebrauchen¹⁾:



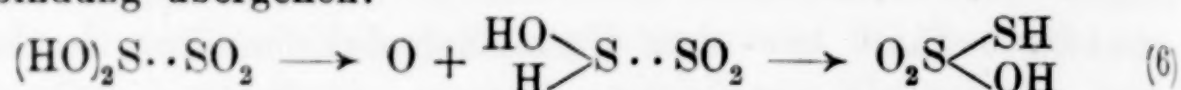
Diese Auffassung ist also weniger einfach als die meine. Von den hier angenommenen Verbindungen ist $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$ eine als aus $2\text{H}_2\text{SO}_2$ entstanden gedachte kondensierte Säure; $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{OH}$ ist die hydroschweflige Säure und $(\text{HO})_2\text{S}\cdot\cdot\text{SO}_2$ eine durch koordinative Bindung von SO_2 an Sulfoxylsäure entstanden gedachte Verbindung.

Zur Annahme der Verbindung $\text{HO}\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{SOH}$ kommen die Verfasser, um der Entstehung von Schwefelwasserstoff, also eines Reduktionsproduktes, bei der Zersetzung der hydroschwefligen Säure Rechnung zu tragen; die Sulfoxylsäure würde bei der Linksverschiebung von II ihr Kondensationsprodukt oxydieren und zu H_2S reduziert werden. Mit der hydroschwefligen Säure isomer wäre $(\text{HO})_2\text{S}\cdot\cdot\text{SO}_2$; als solche wird die Verbindung angesehen, welche bei der Einwirkung von Säure auf Hydrosulfit die vorübergehend auftretende Braunfärbung veranlaßt, eine Farbenänderung, wie sie ähnlich ja bekanntlich auch sonst, z. B. in $[\text{S}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_2]'$ und $[\text{J}\cdot(\text{SO}_2)_4]'$, die koordinative Bindung von SO_2 begleitet. Diese Verbindung $(\text{HO})_2\text{S}\cdot\cdot\text{SO}_2$ wäre

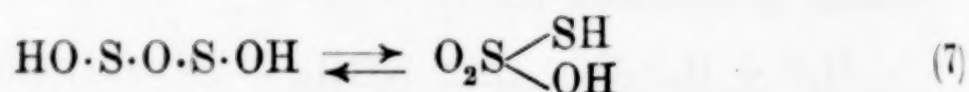
¹⁾ Die von mir aufgestellten Gleichungen sind mit arabischen Ziffern bezeichnet.

dann das Oxydationsmittel, das in Vorgang VI die hydroschweflige Säure zu schwefliger Säure (bzw. fligpyroschwere Säure) oxydiert, indem es selbst in Thioschwefelsäure übergeht.

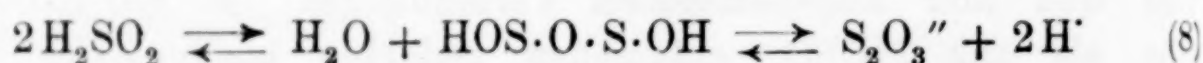
Bei diesem Übergange würde, wie man wohl anzunehmen hätte, die koordinative Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen in Valenzbindung übergehen:



Die Vorgangsfolge II—VI wurde, da im Gleichgewicht II infolge des Verbrauchs von $\text{S}(\text{OH})_2$ doch wohl $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ sich anreichern muß, schließlich zu den beiden Isomeren der Thioschwefelsäure $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$ und $\text{O}_2\text{S} \begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ führen. Diese müßten also wohl auch ihrerseits im tautomeren Gleichgewicht



stehen. Das gleiche müßte auch eintreten, wenn nach der von mir gegebenen Deutung die Thioschwefelsäure durch eine unmittelbare Kondensation von Sulfoxylsäure entstände. Da die Sulfoxylsäure sicher, wie auch H. BASSETT und G. R. DURRANT betonen, eine schwache, die Thioschwefelsäure aber eine starke Säure ist, so wäre dieses Gleichgewicht durch die Formulierung



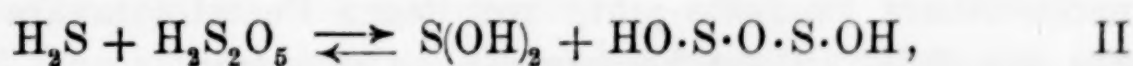
wiederzugeben. Sie würde besagen, daß dieses Gleichgewicht durch Steigerung der H^+ -Konzentration linksseitig, durch ihre Verminderung rechtsseitig verschoben werden müßte, wie es dem Wesen des Verhaltens des Anions $\text{S}_2\text{O}_3''$ entspricht.

Im Endergebnis stände also meine Auffassung der von H. BASSETT und G. R. DURRANT nicht ganz so fern, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte. Diese Forscher lehnen freilich die Annahme einer unmittelbaren Kondensation von Sulfoxylsäure zu Thioschwefelsäure ab. Dazu werden sie durch folgende Beobachtungen geführt: Bei der Ansäuerung von Hydrosulfit tritt Sulfoxylsäure auf; wenn sie dabei rasch in Thioschwefelsäure überginge, müßte sich eine Hydrosulfitlösung z. B. gegen starke Salzsäure gleich wie eine Thiosulfatlösung verhalten. Diese bleibt nach dem Befunde von J. C. GILL und J. BEATO¹⁾ hierbei klar, eine Hydrosulfitlösung aber gibt Schwefelabscheidung. Abgesehen davon, daß dieser Tatbestand nur

¹⁾ J. C. GILL u. J. BEATO, Ber. 56 (1923), 2451.

gegen eine momentan verlaufende Umwandlung von Sulfoxylsäure in Thioschwefelsäure spricht, besteht die den englischen Forschern noch nicht bekannte Tatsache¹⁾, daß eine verdünnte Hydrosulfitlösung schon in wäßriger Lösung und noch mehr bei schwacher Ansäuerung im Verlaufe ihrer Umsetzung in Bisulfit und Thiosulfat neben Schwefelwasserstoff auch freien Schwefel vorübergehend abscheidet; das brauchte auch bei der Zersetzung mit starker Salzsäure nicht auszubleiben. Die Annahme der Möglichkeit eines Kondensationsvorganges im Sinne von Gleichung (8) ist also wohl nicht als ausgeschlossen zu betrachten, nur müßte er z. B. bei der H-Konzentration einer Bisulfitlösung noch eine wesentlich kleinere Geschwindigkeit haben, als der der Kondensation zwischen HSO_3' und HSO_3' zu $\text{S}_2\text{O}_4''$, da anderenfalls bei der Herstellung letzteren Salzes aus Bisulfit auch Thiosulfat auftreten müßte. Die ganze Natur eines Vorganges nach Gleichung (8) läßt auch eher eine beschränkte als eine sehr große Geschwindigkeit erwarten; auch das Verhalten z. B. einer Lösung, die Thiosulfat und schweflige Säure enthält, spricht für eine geringe Einstellungsgeschwindigkeit von Gleichgewicht (8).

Als primärer Vorgang der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure erscheint bei H. BASSETT und G. R. DURRANT das erwähnte Gleichgewicht II:



das sie ausdrücklich als den primären Vorgang bezeichnen, der sich in der WACKENRODER'schen Lösung abspielt. Betreffs dieses Vorganges bin ich zu einer anderen, hier etwas verwickelteren Auffassung gelangt.

Daß bei der gedachten Wechselwirkung zunächst ein Gleichgewicht zwischen dem primären Reaktionsprodukt und den Ausgangsstoffen sich einstellt, haben E. HEINZE²⁾ und E. H. RIESENFELD und G. W. FELD³⁾ bewiesen. E. NOACK⁴⁾ hat dann aber gezeigt, daß ganz das gleiche Gleichgewicht auch bei der Hydrolyse des Chlorschwefels sich einstellt. Also ist das entstehende Reaktionsprodukt

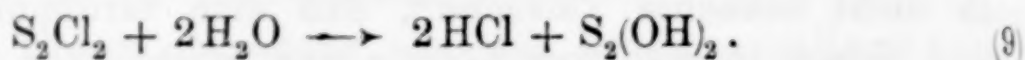
¹⁾ E. NOACK, Dissert. Dresden 1925; die Versuche über die Zersetzung des Hydrosulfits sind noch nicht anderweit veröffentlicht.

²⁾ E. HEINZE, Journ. prakt. Chem. 99 (1919), 168 u. 169.

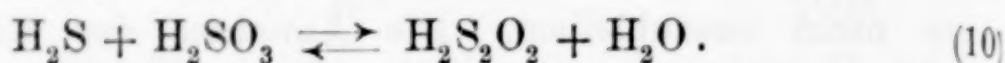
³⁾ E. H. RIESENFELD u. G. W. FELD, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 225.

⁴⁾ E. NOACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 239.

höchstwahrscheinlich eine Verbindung, die zwei miteinander verbundene Schwefelatome im Molekül enthält:

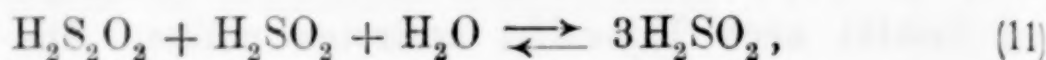


Für die Annahme der Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ spricht auch, daß sie das denkbar einfachste zwischen Schwefelwasserstoff und schwefeliger Säure mögliche Reaktionsprodukt wäre:

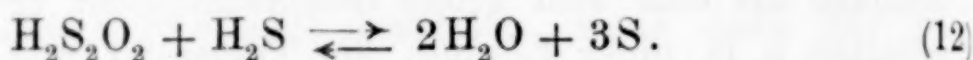


In der Entstehung dieser Verbindung bestände also nach meiner Auffassung der primäre Vorgang in der WACKENRODER'schen Lösung.

Als starkes Reduktionsmittel kann die Verbindung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ mit weiteren H_2SO_3 Sulfoxylsäure bilden:

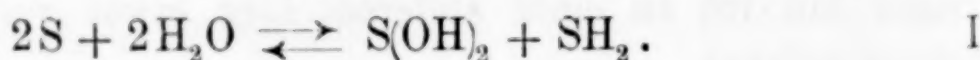


während sie mit dem noch stärkeren Reduktionsmittel H_2S freien Schwefel gibt:



Daß es sich hier allenthalben um Gleichgewichte handelt, hat E. NOACK gezeigt, da einerseits die bei der Zersetzung des Hydrosulfits zunächst auftretende Sulfoxylsäure sowohl Schwefelwasserstoff als auch freien Schwefel gibt, andererseits letzterer, wie bekannt, mit Wasser Schwefelwasserstoff und Pentathionsäure als nachweisbare Produkte gibt, von denen Pentathionsäure jedenfalls aus der Sulfoxylsäure hervorgegangen sein muß.

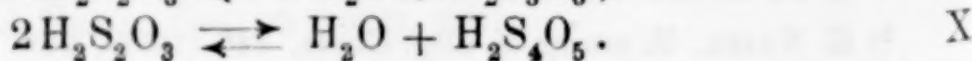
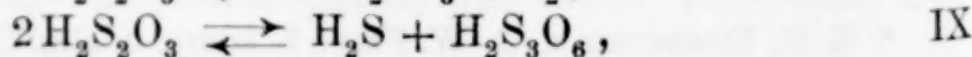
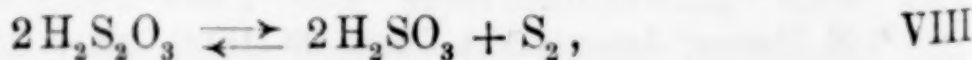
Die Summe der Gleichgewichte (12), (10) und (11) führt für die Einwirkung von Schwefel auf Wasser zu dem Gleichgewicht



Dieses nehmen H. BASSETT und G. R. DURRANT für den primär hierbei sich abspielenden Vorgang an.

Die Ansichten stehen sich also wieder im Grunde genommen nahe; für die von mir vertretene erscheint mir der Verlauf der Hydrolyse des Chlorschwefels zwingend zu sein.

Besonderes Gewicht legen H. BASSETT und R. G. DURRANT auf die Untersuchung der Zersetzung der Thioschwefelsäure. Sie gelangen auf Grund ihrer Untersuchung zu dem Schlusse, daß diese Zersetzung nach drei Vorgängen vor sich gehen kann:



Von diesen gibt Vorgang VIII den bekannten Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel wieder. Vorgang X enthält die Annahme der Bildung einer durch Kondensation von 2 Mol. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ unter Wasseraustritt entstehenden Säure $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_5 \sim \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{SO})_2$. Er soll vor allem die oben schon erwähnte, bisher noch nicht erklärte, und jetzt von H. BASSETT und R. G. DURRANT näher verfolgte Erscheinung deuten, daß in starker Säure, zumal in starker Salzsäure, Vorgang VIII unterbleibt, überhaupt mit zunehmender Säurekonzentration der Zersetzungsgrad der Thioschwefelsäure zu Schwefel und schwefliger Säure durch Mindestwerte geht. Durch teilweise Anhydrierung der Thioschwefelsäure, wie sie unter dem Einflusse hoher Aktivität der Säuren sich vollziehen kann, soll die Thioschwefelsäure stabilisiert werden, eine Deutungsmöglichkeit jener Tatsachen, der ich nur zustimmen kann.

Große Bedenken habe ich aber gegen die Annahme von Vorgang IX, um so mehr als die englischen Forscher hierin die einzige Quelle für die Trithionsäure erblicken, und da sie diese für vielleicht die alleinige Ausgangssubstanz der anderen Polythionsäuren ansehen, Vorgang IX also als den Grundvorgang für die Entstehung der Polythionsäuren überhaupt.

Sie gründen die Annahme des Vorganges auf die schon bekannte Tatsache, daß Thiosulfatlösungen in der Siedehitze kleine — freilich gewöhnlich nur eben nachweisbare — Mengen von Schwefelwasserstoff langsam entwickeln. Da andererseits Bleithiosulfat, wie schon J. FOGH¹⁾ fand, und H. BASSETT und R. G. DURRANT jetzt bestätigen, beim Kochen in Gegenwart von etwas Alkali, wie auch von Essigsäure Sulfid und Trithionat gibt, nehmen sie an, daß auch in Alkalithiosulfatlösungen die Abscheidung des Schwefelwasserstoffs primär unter gleichzeitiger Entstehung von Trithionat vor sich geht, das dann natürlich zu Sulfat und Thiosulfat weiter hydrolysiert werden könnte.

Schlußfolgerungen aus dem Verhalten der Schwermetallsalze der Thioschwefelsäure oder der Polythionsäuren auf das ihrer Alkalisalze oder der freien Säuren, also ihrer Anionen, scheinen mir aber nur mit großer Vorsicht zulässig zu sein. Denn in den Schwermetallsalzen liegen zweifellos diese Anionen zum Teil nicht mehr unverändert vor; die deformierende Wirkung der Schwermetallkationen hat sie sicher zum Teil zu einzelnen Molekeln an diese gefesselt und damit tiefgreifende Änderungen in den Elektronenbahnen dieser so leicht veränderlichen Anionen veranlaßt. Dadurch

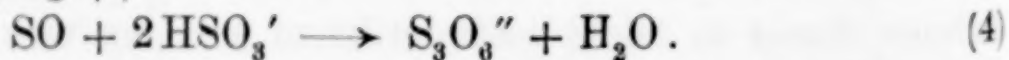
¹⁾ J. FOGH, Compt. rend. 110 (1890), 524.

kann mindestens die Geschwindigkeit der an den freien Anionen üblichen Umsetzungen stark beeinflußt werden, und wenn mehrere Umsetzungen möglich sind und dabei in verschiedenem Maße diesen Änderungen unterliegen, kann sogar die Richtung dieser Umsetzungen tiefgreifend abgeändert werden. Das Beispiel der raschen Umwandlung der Polythionate von Ag' oder Hg' in Sulfat, Sulfid und Schwefel ist ja hierfür bezeichnend.

Danach kann nach dem Verhalten des Bleithiosulfats wohl nur der Schluß als gerechtfertigt gelten, daß der Vorgang IX möglich ist, aber nichts darüber, in welchem Maße er an der Umwandlung des Thiosulfats teilnimmt. Daß diese Umwandlung nur sehr träge vor sich geht, lehrt die äußerst schwache H_2S -Entwicklung selbst kochender Thiosulfatlösungen.

Mit der Annahme von Vorgang IX erscheint zunächst die in der VII. Mitteilung nachgewiesene momentane Entstehung von Trithionat beim Eintragen von Sulfhydratlösung in überschüssige Bisulfatlösung unvereinbar. Dort wurde nachgewiesen, daß sie nicht über Thiosulfat vor sich geht, sondern dessen Entstehung begleitet. Auch die Tatsache¹⁾, daß Thiosulfat in Gegenwart von freier schwefliger Säure quantitativ verschwindet, ohne daß Schwefel sich mehr als spurenweise abscheidet, um in der Lösung reichlich Trithionat und Tetrathionat auftritt, scheint mit den Vorgängen IX und VIII kaum vereinbar. Der nach IX entstehende H_2S müßte mit der nach VIII freiwerdenden H_2SO_3 sofort Schwefel geben, der freilich nicht frei zu bleiben braucht, da sowohl das Trithionat wie die schweflige Säure ihn aufnehmen müßten. Damit das Thiosulfat verschwindet, müßte der Vorgang $\text{HSO}_3' + \text{S} \rightleftharpoons \text{H}' + \text{S}_2\text{O}_3''$, der übrigens auch nur sehr träge verläuft, ausgeschaltet sein. Da nach IX auf $1 \text{S}_3\text{O}_6''$ $1 \text{H}_2\text{S}$ entsteht, und aus diesem nach $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$ $1\frac{1}{2}$ Atom S entstehen, müßte, damit aller Schwefel verschwände, $1 \text{S}_3\text{O}_6$ $1\frac{1}{2}$ S aufnehmen, also zum erheblichen Teil in Pentathionat übergehen; nach dem Verschwinden der $\text{S}_2\text{O}_3''$ fand sich aber $\text{S}_3\text{O}_6''$ neben sehr wenig $\text{S}_5\text{O}_6''$.

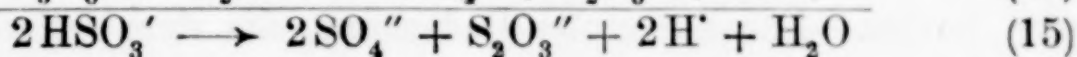
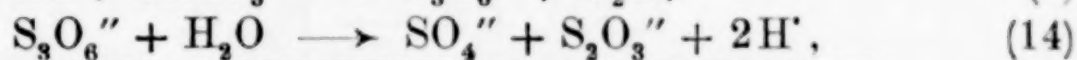
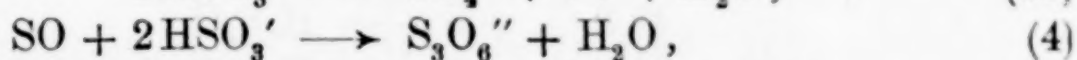
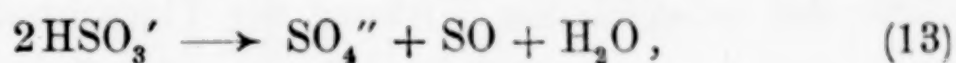
Es muß also ein anderer Vorgang sein, als der durch Gleichung IX ausgedrückte, der für die Erzeugung von Trithionat wesentlich ist. Einen solchen vermute ich in der Einwirkung der Oxydationsstufe SO, also von vorübergehend auftretender Sulfoxylsäure, auf Bisulfit, in Vorgang (4):



¹⁾ F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 172 ff.

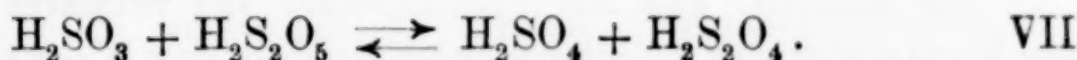
Die Wege, auf denen die Bedingungen für das Auftreten von SO bei den oben erörterten Entstehungsweisen von Trithionat sich verwirklichen, sind bei ihrer Besprechung näher angegeben worden.

Dieser Vorgang wurde in Abhandlung VI auch angenommen zur Deutung des Verlaufes der Bisulfitzersetzung, die bei Gegenwart von Selen reichliche Mengen Trithionat liefert, bei Abwesenheit von Selen vermutlich sich im Sinne des folgenden Schemas vollzieht:



eine Vorgangsfolge, die der bei Gegenwart von Selen nachweisbaren analog wäre, aber da Vorgang (4) und (14) viel schneller als (13) verlaufen, keine erkennbaren Mengen des Zwischenproduktes $\text{S}_3\text{O}_6''$ übrig ließen.

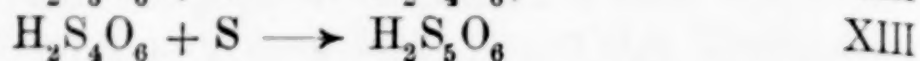
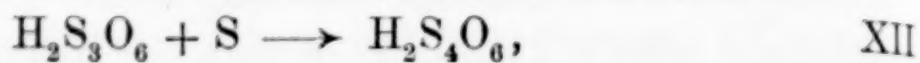
H. BASSETT und G. R. DURRANT formulieren die gleiche Umsetzung folgendermaßen:



Die Anführung von schwefliger Säure und pyroschwefliger Säure auf der linken Seite entspricht der von ihnen verfolgten, auch von mir früher erörterten Annahme, daß Oxydationsmittel ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und Reduktionsmittel (H_2SO_3) aus verschiedenen Molekülen bestehen müssen, eine Annahme, wie sie auch in Gleichung II zum Ausdruck kam.¹⁾ Dann ginge ersteres in hydroschweflige Säure über, die nun aber sehr schnell nach den Vorgängen IV bis VI in Thioschwefelsäure und schweflige Säure weiter zerfiele. Die Nachweisbarkeit während der Bisulfitzersetzung als Zwischenprodukt auftretender hydroschwefliger Säure ist noch sehr fraglich. Sie dürfte, in ähnlicher Weise wie in meiner jetzigen Auffassung die Trithionsäure, ein Zwischenprodukt sein, das sich weit rascher weiter zersetzt, als es entsteht, also keine merkliche Konzentration annehmen kann. Insofern erschienen beide Auffassungen als gleich berechtigt, wenn nicht für meine Ansicht die Analogie mit dem bei Gegenwart von Selen nachweisbaren Verlaufe der Umsetzung spräche.

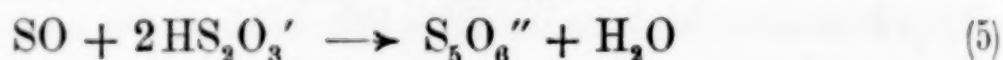
¹⁾ Für eine solche Annahme liegt ein unbedingt zwingender Grund nicht vor; auch der Vorgang $2\text{Cu}' \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}''$ besteht im Übergange einer mittleren Oxydationsstufe in die höhere und niedere; zwischen einer besonderen oxydierenden und einer reduzierenden Form von Cu' zu unterscheiden, liegt fern.

In der Trithionsäure erblicken H. BASSEAT und R. G. DURRANT ein primäres, wenn nicht das primäre Produkt bei der Entstehung der höheren Polythionsäuren, also auch bei deren Auftreten in der WACKENRODER'schen Lösung. Danach wäre Vorgang IX auch für die Reaktionen in dieser von grundlegender Bedeutung. Die höheren Polythionsäuren würden dann unter dem Einfluß des gleichzeitig neben der Trithionsäure entstehenden freien Schwefels, bzw. unter der schwefelnden Wirkung der Thioschwefelsäure nach:



sich bilden. Für die große Bedeutung, die dem freien Schwefel in dieser Hinsicht zukommt, spricht der kürzlich von E. WEITZ und F. ACHTERBERG¹⁾, sowie von A. KURTENACKER und A. CZERNOTZKY²⁾ mitgeteilte und auch durch die Untersuchungen von A. HORNIG³⁾ im Dresdener Laboratorium bestätigte Befund, daß in der WACKENRODER'schen Lösung auch noch höher als die Pentathionsäure geschwefelte Säuren vorkommen.

Der Ansicht, daß die Trithionsäure ein primäres Produkt bei der Entstehung der Polythionsäuren auch in der WACKENRODER'schen Lösung ist, habe ich mich in Mitteilung VII auf Grund der dort mitgeteilten, zur Annahme von Vorgang (4) führenden Beobachtungen angeschlossen. Andererseits wurde dort begründet, daß die bisher von mir befürwortete Annahme eines anderen primären und zwar des zur Pentathionsäure führenden Vorganges



noch nicht verlassen zu werden braucht, also der Beweis, daß die Trithionsäure das primäre Produkt bei der Bildung der Polythionsäuren sei, noch nicht erbracht ist.

Ob sich zwischen den verschiedenen Auffassungen, soweit sie heute noch nicht miteinander vereinbar erscheinen, eine experimentelle Entscheidung wird treffen lassen, steht dahin. Vor allem wird es darauf ankommen, welche von diesen sich für die Auffindung neuer Tatsachen als die zweckmäßigere erweisen wird.

¹⁾ E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. 61 (1928), 399.

²⁾ A. KURTENACKER u. A. CZERNOTZKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 179.

³⁾ A. HORNIG, Noch nicht veröffentlichte Versuche.

Dresden, Anorganisch-chemisches Laboratorim der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1928.

Über das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. II.

Von WILHELM SCHRÖDER.

Mit 8 Figuren im Text.

Über die Isothermen des Systems bei 15° , 25° , 50° und 97° ist vor kurzem von A. BENRATH¹⁾ berichtet worden. Die hier gewählte Temperatur von $74,6^\circ$ ist insofern ungünstig, als sie in nächster Nähe zahlreicher Umwandlungspunkte liegt. So liegt nach VAN'T HOFF, MEYERHOFFER und SMITH²⁾, ferner nach CARPENTER und JETTE³⁾ der Umwandlungspunkt des Magnesiumsulfathexahydrats in das Magnesiumsulfatmonohydrat, den Kieserit, bei 68° . Diese Forscher fanden auch, daß die Löslichkeitskurve des Hexahydrats bis 100° metastabil verfolgt werden kann. Das Magnesiumsulfat vermag ferner in verschiedenen labilen Hydratationsstufen aufzutreten. So wurden Hydrate gefunden mit 5, 4, 2 und $\frac{5}{4}$ Molekülen Wasser. Der Umwandlungspunkt des 6-Hydrats in das 5-Hydrat liegt nach ESTREICHER-ROZBIERSKY⁴⁾ bei $77,5^\circ$, der des 5-Hydrats in das 4-Hydrat nach VAN'T HOFF und DAWSON⁵⁾ und VAN'T HOFF, MEYERHOFFER und SMITH²⁾ dicht bei $77,5^\circ$ und endlich der des 6-Hydrats in das allerdings fragliche $\frac{5}{4}$ -Hydrat zwischen 68° und 72° .²⁾ In den ternären Systemen liegen die hier in Betracht kommenden Umwandlungspunkte bei folgenden Temperaturen: der Dreisalzpunkt Darapskit–Natriumnitrat–Thenardit nach CHRÉTIEN⁶⁾ bei 74° , der Dreisalzpunkt Magnesiumsulfathexahydrat–Astrakanit–Löweit nach BLASDALE und ROBSON⁷⁾ bei ungefähr $59,5^\circ$, der invariante Punkt Astrakanit–Vanthoffit–Thenardit bei 60° ⁷⁾, der in-

¹⁾ A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 257.²⁾ J. H. VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER und N. SMITH, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. (1901), S. 1034.³⁾ C. D. CARPENTER und E. R. JETTE, Journ. Am. Chem. Soc. 45 (1923), 576.⁴⁾ J. H. VAN'T HOFF und T. ESTREICHER ROZBIERSKY, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. (1898), S. 487.⁵⁾ J. H. VAN'T HOFF und H. M. DAWSON, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. (1899), S. 340.⁶⁾ A. CHRÉTIEN, Caliche 1926.⁷⁾ W. C. BLASDALE und H. L. ROBSON, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 35.

variante Punkt Magnesiumsulfathexahydrat–Kieserit–Löweit nach VAN'T HOFF, MEYERHOFFER und SMITH¹⁾ bei etwa 64°, der invariante Punkt Astrakanit–Löweit–Vanthoffit nach VAN'T HOFF und O'FARRELLY²⁾ bei 71°. Die größte Gefahr liegt darin, daß in dem polythermen Diagramm des Systems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ das Astrakanitfeld in breiter Front sehr nahe an 75° heranrückt und dadurch leicht bei 75° an Stelle von Löweit und Vanthoffit, deren Feldergrenzen nicht weit unterhalb von 75° verlaufen, metastabil Astrakanit auftreten kann. Hinzu kommt, daß die Hydrate und Doppelsulfate des Magnesiumsulfats metastabile Überschreitungen von überraschend hoher Beständigkeit zu bilden vermögen, andererseits stellen sich die wahren Gleichgewichte oft, z. B. mit Kieserit in fester Phase, nur äußerst langsam ein.

Um bei den notwendigen langen Schütteldauern ein kontinuierliches Arbeiten zu sichern, wurden elektrisch beheizte Thermostaten verwandt, in denen eine geeignet konstruierte Ausschaltvorrichtung die Temperatur bis zu einer Konstanz von $\pm 1/10^\circ$ regelte.³⁾ Über die Einrichtung und Zuverlässigkeit der Apparate wird demnächst an anderer Stelle eingehender berichtet werden. Die für die Löslichkeitsversuche benutzten Fläschchen besaßen einen Rauminhalt von 125–150 cm³. Gut passende Kautschukstopfen, die möglichst fest eingepreßt werden, gewähren einen sicheren Verschuß. Die Fläschchen rotieren in dem Bade derart, daß ihre Längsachsen stets senkrecht zur Drehwelle stehen. Die als zweckmäßig erzeugte Umlaufgeschwindigkeit der Flaschen betrug 40 Umdrehungen pro Minute. Zur Bestimmung der Dichten wurden die Lösungsproben rasch durch eine Filtriervorrichtung in verschließbare Wägepipetten von bekanntem Volumen eingesaugt. Die im folgenden angegebenen Dichten sind auf 15° umgerechnet. Um die jeweils vorhandenen festen Phasen zu identifizieren, vor allem auch um den Hydratwassergehalt der Salze zu bestimmen, wurde bei fast allen Versuchen mit ternären und quaternären Systemen die SCHREINEMAKER'sche Restmethode benutzt. Da hierzu die Mutterlauge zweckmäßig möglichst weitgehend aus den Resten zu entfernen ist, wurden die Bodenkörper in einem besonderen Filtrierheizschrank bei der Arbeitstemperatur abgenutscht.

¹⁾ J. H. VAN'T HOFF, W. MEYERHOFFER und N. SMITH, l. c.

²⁾ J. H. VAN'T HOFF und A. O'FARRELLY, Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. (1902), S. 370.

³⁾ A. BENRATH und W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 155.

Zur Veranschaulichung der isothermischen Verhältnisse dient das JÄNECKE'sche quadratische Prisma, dessen Seitenflächen von den Randsystemen gebildet werden. In den Diagrammen sind die Löslichkeitskurven ausgezogen, die Dichtekurven gestrichelt eingezeichnet.

1. Das Randsystem $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$.

ARCHIBALD und GALE¹⁾ stellten für dieses System neben anderen auch die Isothermen für 80° und 100° fest. Die beiden Forscher gehen aus von Glaubersalz und Magnesiumsulfatheptahydrat, zu

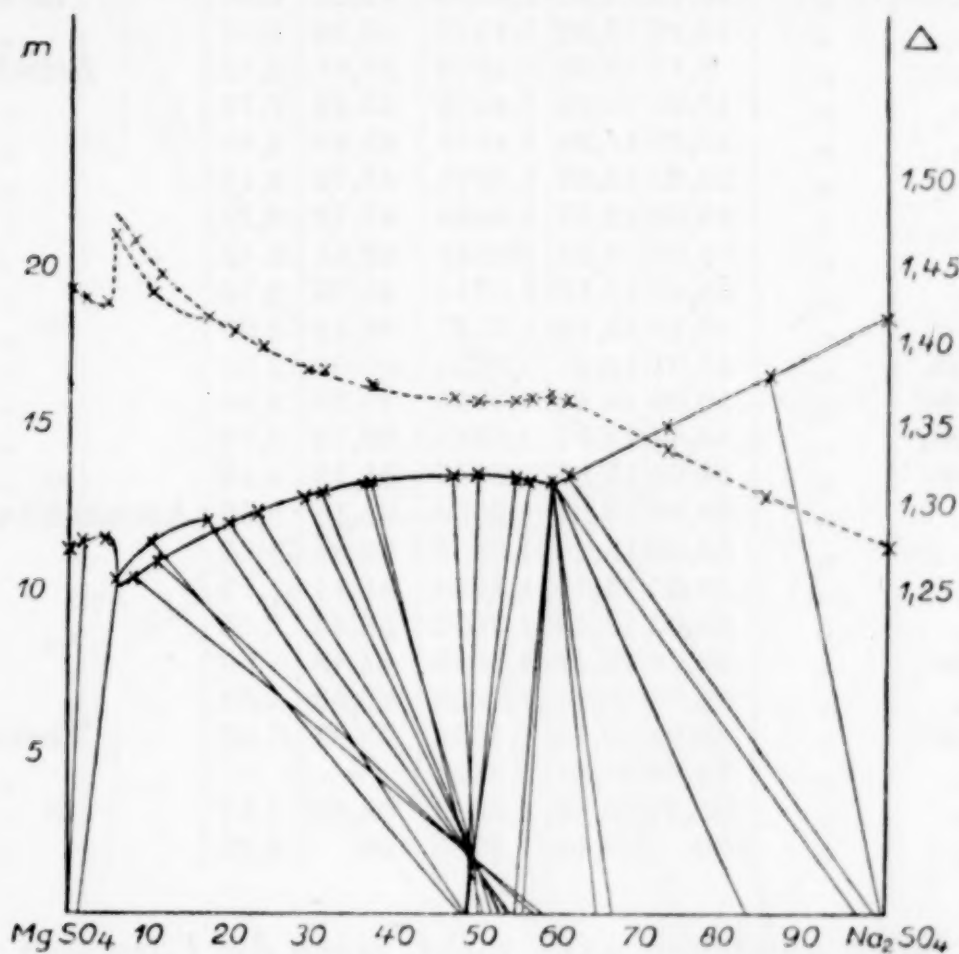


Fig. 1.

deren wechselndem Gemisch sie kleinere Mengen Wasser zufügen und dann 6 Stunden lang kräftig schütteln. Nach ihren Angaben entstehen auf diese Weise leicht sowohl Löweit als auch Vanthoffit. Es war deshalb anzunehmen, daß bei Verwendung von entwässertem Natriumsulfat und bei weit längerer Schütteldauer die gleichen Salze erhalten würden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie Fig. 1 zeigt, entsteht bei 75° statt der stabilen Doppelsalze aus den einfachen Salzen fast ausschließlich Astrakanit. Vanthoffit bildet sich überhaupt nicht, Löweit nur bei sehr hohen Magnesiumsulfatkonzentrationen und sehr langer Schütteldauer. Die

¹⁾ E. H. ARCHIBALD und W. A. GALE, Journ. Am. Chem. Soc. **46** (1924), 1765.

Tabelle 1.

Das Randsystem $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei $74,6^\circ$.

Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Stdn.	Eingef. Salze		Lösung		Dichte	Rückstand		Feste Phase
	MgSO_4	Na_2SO_4	x	m		x	m	
119	entw.	—	0	11,32	1,4322	0	—	Kieserit
409	"	entw.	1,70	11,53	1,4262	0,88	5,79	"
406	"	"	4,38	11,63	1,4242	—	—	"
267	krist.	"	5,54	10,33	1,4656	3,69	5,90	Kieserit u. Löweit
284	"	"	10,14	11,37	1,4295	42,87	1,56	Löweit
216	"	"	16,92	11,92	1,4149	43,24	1,95	"
45	"	"	8,17	10,35	1,4614	45,81	2,42	Astrakanit
40	"	"	10,90	10,88	1,4406	45,42	2,78	"
49	"	"	19,37	11,95	1,4075	45,43	2,90	"
139	"	"	23,37	12,37	1,3974	47,79	2,41	"
144	"	"	28,78	12,77	1,3845	47,79	2,70	"
291	"	"	31,02	12,85	1,3849	48,61	2,43	"
118	"	"	36,81	13,13	1,3714	48,73	2,76	"
258	entw.	"	37,10	13,13	1,3737	46,34	4,00	"
169	krist.	"	47,07	13,41	1,3654	50,08	2,30	"
306	entw.	"	50,03	13,43	1,3626	49,26	2,56	"
144	krist.	"	54,31	13,37	1,3641	50,70	3,76	"
216	entw.	"	56,26	13,35	1,3647	51,13	4,49	"
* 71	"	"	58,96	13,37	1,3634	65,15	3,36	Astrakanit u. Thenardit
* 181	"	"	59,00	13,28	1,3654	56,31	1,83	" "
* 66	"	"	59,02	13,36	1,3655	81,17	1,17	" "
* 144	"	"	59,03	13,28	1,3655	56,46	2,15	" "
308	krist.	"	59,06	13,22	1,3685	64,49	1,80	" "
260	"	"	59,24	13,24	1,3689	92,53	1,39	" "
96	entw.	"	60,94	13,43	1,3638	95,92	0,89	Thenardit
100	"	"	72,80	14,81	1,3323	—	—	"
104	"	"	85,47	16,39	1,3039	98,42	1,17	"
201	"	"	100	18,12	1,2745	100	0,33	"

gesuchten Salze entstehen auch nicht, wenn die Lösungen, bevor sie in das Bad eingeführt werden, mitsamt den anwesenden festen Phasen unter starkem Umrühren einige Zeit zum Sieden erhitzt werden. Die so vorbehandelten Flaschen sind in den Tabellen durch ein Sternchen gekennzeichnet. Es wurde weiter berücksichtigt, daß sich die stabilen Doppelsalze vielleicht leichter aus den entwässerten Komponenten bilden könnten. Aber auch auf diesem Wege wurde stets nur Astrakanit erhalten. Nur bei sehr langer Schütteldauer bildete sich Löweit. Ob ein Impfen mit dem stabilen Salze die metastabilen Zustände zu unterdrücken vermag, ist nicht untersucht worden. Die Löslichkeitskurven des Löweits und Vant-hoffits, die als die der schwerer löslichen Salze über der des Astrakanits liegen, wurden durch Anwendung der bei 100° gewonnenen Doppelsalze erhalten (vgl. Tabelle und Fig. 1a). In diesem Systeme

lassen sich also bei 75° die möglichen metastabilen Zustände in seltener Vollkommenheit beobachten. Diese Befunde stehen nur scheinbar im Widerspruche zu den Angaben ARCHIBALD's und GALE's; denn eine kritische Auswertung ihrer Resultate lehrt, daß sie weder Vanthoffit noch Löweit, sondern lediglich Astrakanit als Doppelsalz in Händen hatten. Die von ihnen konstruierte Vanthoffitkurve stützt sich nur auf wenige Punkte, die in allernächster Nähe des Zweisalzpunktes Astrakanit–Thenardit liegen. Daß bei ihrer

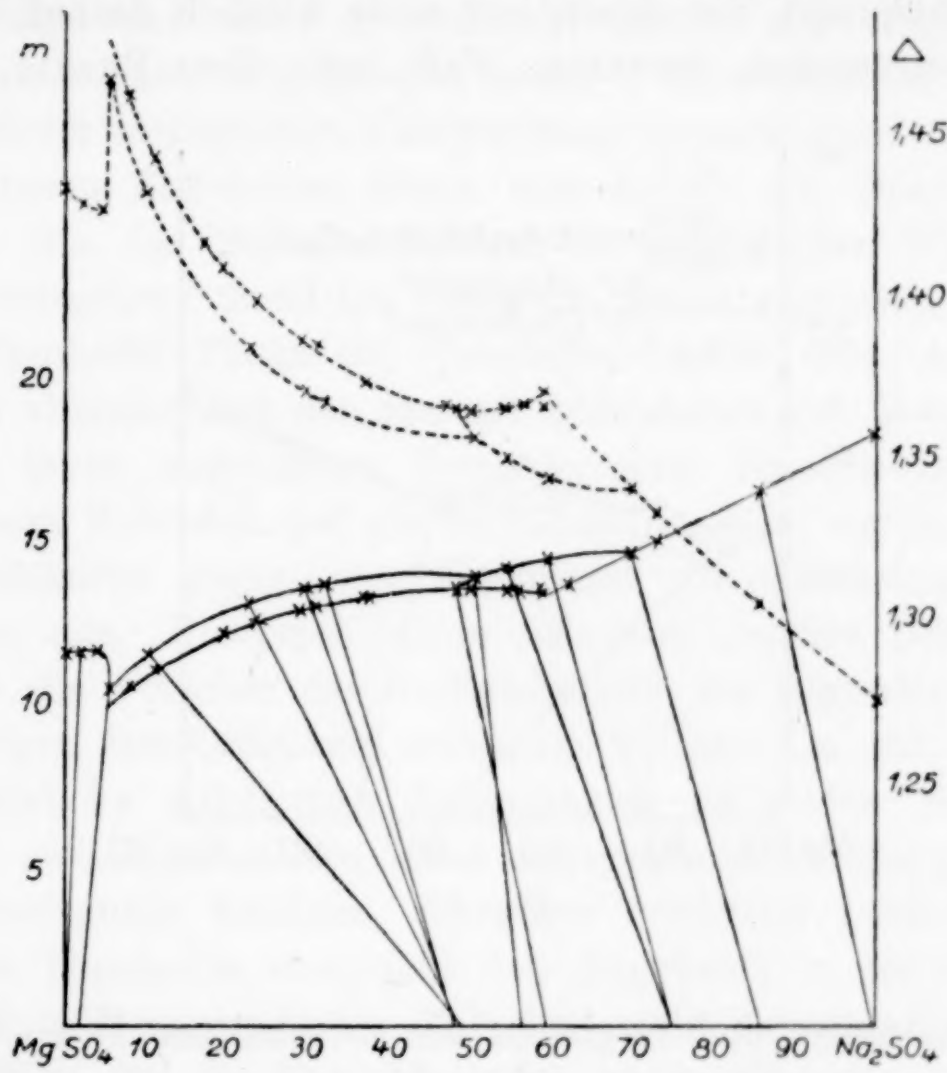


Fig. 1 a.

Tabelle 1 a.

Das Randsystem $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei $74,6^\circ$.
Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Stdn.	Lösung		Dichte	Rückstand		Feste Phase
	x	m		x	m	
* 93	22,43	12,89	1,3826	43,55	2,16	Löweit
* 92	29,27	13,31	1,3685	44,20	2,05	"
* 80	31,78	13,44	1,3662	43,88	2,60	"
* 195	50,58	13,74	1,3556	55,46	2,23	Löweit und Vanthoffit
* 104	47,68	13,44	1,3638	57,66	1,94	Astrakanit und Vanthoffit
* 96	54,49	13,92	1,3489	73,40	0,76	Vanthoffit
* 101	59,71	14,28	1,3422	73,47	1,02	"
* 96	69,79	14,55	1,3397	85,29	0,77	Vanthoffit und Thenardit

Arbeitsweise die Löslichkeitswerte, besonders an dem Knickpunkte, etwas streuen, ist nicht ungewöhnlich. An diesem Punkte kann natürlich das Bodenkörpergemisch die Zusammensetzung sämtlicher Mischungsverhältnisse zwischen Thenardit und Astrakanit zeigen und durch Zufall auch der Zusammensetzung des Vanthoffits entsprechen. Außerdem läuft die einzige Vanthoffit-Bodenkörperlinie nicht durch $x = 75$, sondern $x = 71$. Auch die von ihnen gezeichnete „Löweit“-kurve ist viel stärker gekrümmt, als ihren gefundenen Löslichkeitspunkten entspricht, von denen nur einer wirklich darauf liegt, alle anderen beträchtlich darunter. Faßt man diese Punkte möglichst

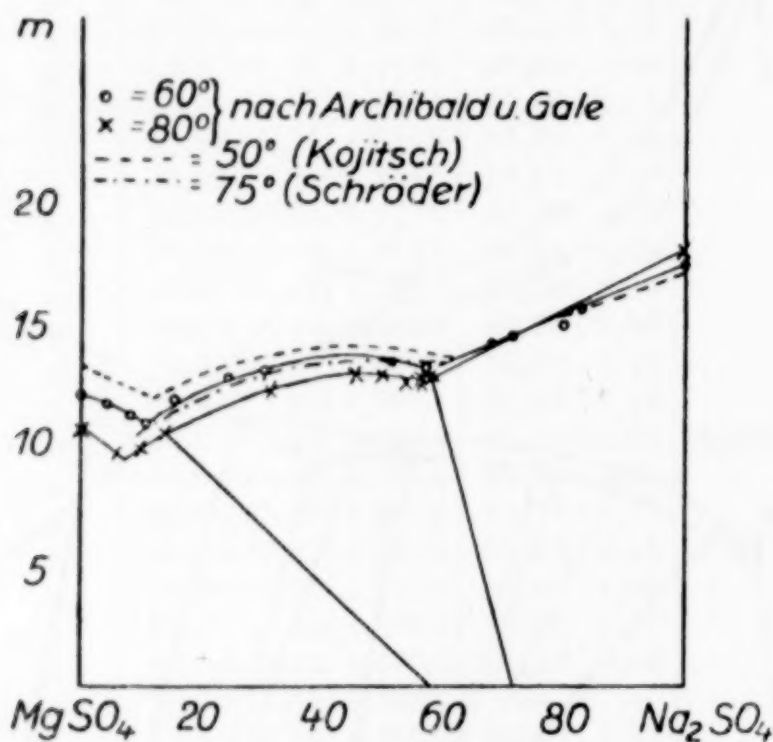


Fig. 1 b.

günstig zusammen und vergleicht die so erhaltene Doppelsalzkurve mit der von KOJITSCH¹⁾ für 50°, von ARCHIBALD und GALE²⁾ für 60° und hier für 75° gefundenen Astrakanitkurve (vgl. Fig. 1 b), so läßt sich schon aus der Analogie schließen, daß auch bei 80° von den Forschern nur Astrakanit beobachtet wurde. Den besten Beweis liefern ihre eigenen Restmethodebefunde, denn die Bodenkörperlinien laufen bei $x = 50$ nicht durch $m = 1$, sondern $m = 2$ und mehr. Gleiche Bedenken lassen sich gegen ihre „Kieserit“-kurve erheben. Der Versuch, das von ARCHIBALD und GALE gegebene 80°-Sulfatdiagramm als aus Thenardit, Astrakanit und höheren Hydraten des Magnesiumsulfats aufgebaut zu deuten, erweist

¹⁾ Vgl. A. BENRATH, l. c.

²⁾ E. H. ARCHIBALD und W. A. GALE, l. c.

sich insofern als nicht ausreichend, weil die Astrakanitkurven bei 60° und 80° im Vergleich mit den erwähnten bei 50° und 75° viel zu tief liegen. Das kann man nur dadurch erklären, daß die beiden Forscher bei ihren Untersuchungen nicht zu wahren Gleichgewichten gelangt sind, was auch das Streuen ihrer Löslichkeitspunkte bei 50° , 60° und 100° anzeigt. Auch in der älteren Literatur sind ähnliche Fehlschlüsse vorhanden. So läßt sich aus der Lage der von KÜPPER¹⁾ angegebenen invarianten Punkte des Systems bei 71° schließen, daß auch er vielleicht anstatt mit Vanthoffit und Löweit mit Astrakanit gearbeitet hat. — Kurz nachdem der praktische Teil der vorliegenden Untersuchung abgeschlossen war, wurden die erhaltenen Ergebnisse durch eine Arbeit von BLASDALE und ROBSON²⁾, die das Sulfatrandsystem in umfassender Weise überprüften, weitgehend bestätigt. Die von ihnen gegebenen Zweisalzpunkte Vanthoffit–Thenardit, Vanthoffit–Löweit und Astrakanit–Thenardit stimmen mit den von mir gefundenen gut überein. Nach dem von ihnen angeführten Zweisalzpunkte Kieserit–Löweit, der nach meinen Befunden auf der Löweitkurve liegt, würde das Ende der Löweitkurve gegen den Kieseritast als Überschreitung anzusprechen sein. Hiergegen lassen sich aber insofern Bedenken erheben, als die Forscher das Vorhandensein des Kieserits an seiner feinpulverigen Beschaffenheit erkennen wollen. Da aber auch der Löweit ähnliche milchartige Suspensionen zu bilden vermag, so könnte es sich bei dem von ihnen angegebenen Zweisalzpunkte um einen Löweitpunkt handeln. Der hier ermittelte Löslichkeitswert des reinen Thenardits entspricht den Angaben³⁾ in der 5. Auflage der LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen, nicht dagegen der hier gefundene Wert für die Löslichkeit des reinen Kieserits. Wie auch ROBSON⁴⁾ und SMITS und MAZEE⁵⁾ fanden, mit deren Ergebnissen das meine übereinstimmt, sind die älteren Literaturangaben⁶⁾ durchweg zu hoch, da die langsame Einstellung des Gleichgewichts und das Auftreten höherer Hydrate des Magnesiumsulfats nicht genügend berücksichtigt worden ist.

¹⁾ A. KÜPPER, Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt 1 (1923).

²⁾ W. C. BLASDALE und H. L. ROBSON, l. c.

³⁾ Nach E. BERKELEY, Lond. Trans. A 203 (1904), 209, und interpoliert nach GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (2) 11 (1819), 312.

⁴⁾ H. L. ROBSON, Journ. Am. Chem. Soc. 49 (1927), 2, 2772.

⁵⁾ A. SMITS und W. M. MAZEE, Z. phys. Chem. 135 (1928), 73.

⁶⁾ Z. B. GEIGER, N. SMITH, W. MEYERHOFFER, vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN.

2. Das Randsystem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Ähnlich wie bei dem Sulfatsystem lassen sich auch hier ungewöhnlich starke Überschreitungserscheinungen beobachten, wenn

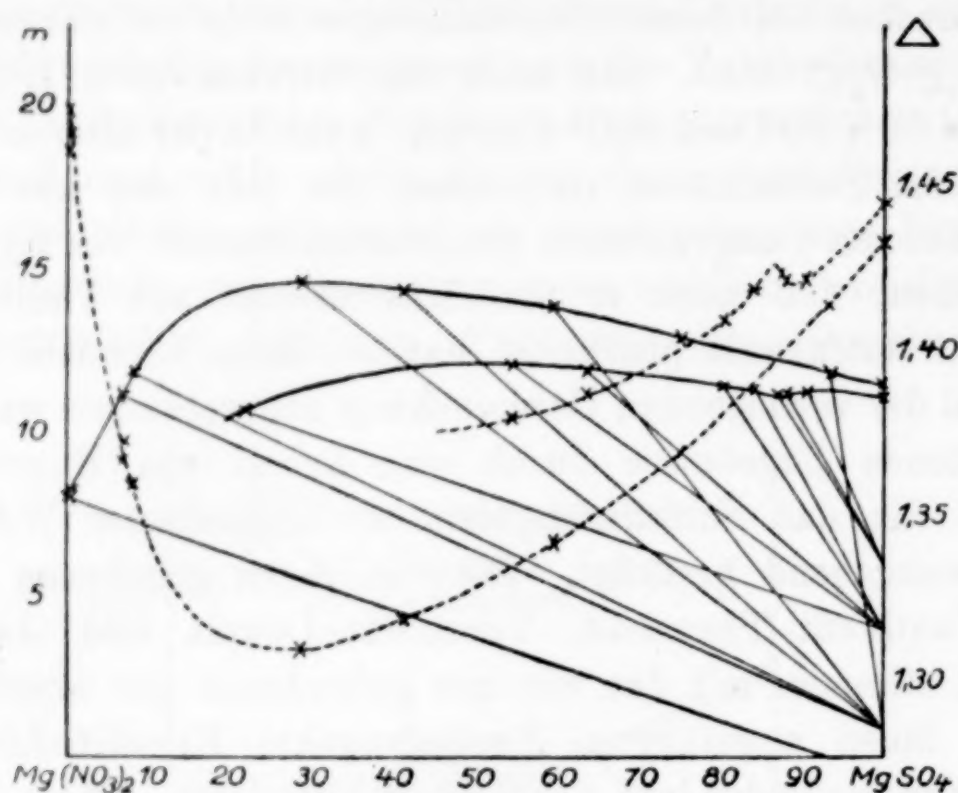


Fig. 2.

Tabelle 2.

Das Randsystem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei $74,6^\circ$.
Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Stdn.	Eingef. Salze		Lösung		Dichte	Rückstand		Feste Phase
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	MgSO_4	x	m		x	m	
21	krist.	—	0	7,91	1,4613	0	6,21	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
240	"	krist.	0,02	7,88	1,4727	44,34	4,14	{ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Kieserit
216	"	"	0,58	8,09	1,4647	—	—	
791	"	"	6,69	11,12	1,3646	67,45	4,29	Kieserit
78	"	"	7,40	10,96	1,3717	76,88	3,30	"
673	"	"	8,10	11,79	1,3576	84,45	2,60	"
575	"	"	28,59	14,37	1,3083	82,66	4,00	"
623	"	"	41,12	14,26	1,3183	87,50	3,56	"
96	"	entw.	59,41	13,69	1,3417	87,18	4,86	"
79	"	"	75,21	12,80	1,3670	—	—	"
70	"	"	93,33	11,84	1,4124	97,21	5,84	"
119	—	"	100	11,32	1,4322	—	—	"
25	krist.	krist.	21,52	10,64	—	96,47	4,11	{ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
168	"	"	54,58	11,89	1,3785	97,18	4,23	
654	"	"	63,56	11,77	1,3854	96,29	4,57	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
245	"	"	80,48	11,32	1,4076	98,45	4,26	"
196	"	"	83,90	11,26	1,4178	99,08	4,28	"
534	"	"	87,20	11,07	1,4228	99,56	6,07	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
264	"	"	87,60	11,10	1,4212	98,60	6,22	
221	"	"	90,31	11,11	1,4215	98,95	6,26	"
25	—	"	100	10,91	1,4443	100	6,38	"

man nicht von den Salzen ausgeht, die als stabile Bodenkörper in Betracht kommen. Es treten metastabil das schön kristallisierte Hexahydrat und das etwas feiner ausgebildete Tetrahydrat des Magnesiumsulfats auf, wenn die Versuche mit dem käuflichen Heptahydrat angesetzt werden. Bis zu einer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration, die ungefähr 50% der gesamten Salzkonzentration entspricht, bildet sich in diesem System in praktisch absehbarer Zeit kein Monohydrat. Es entstehen vielmehr die erwähnten metastabilen Hydrate, deren Umwandlungstendenz ähnlich wie die des Astrakanits äußerst klein ist. Von der Größe ihrer Beständigkeit gibt z. B. ein Versuch ein Bild, in welchem selbst nach vier Wochen langem Schütteln noch keine Spur von Kieserit vorhanden war. Bei höherer $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration findet bei hinreichender Schütteldauer auch ohne Impfen die Entwässerung der festen Phase zum Monohydrat statt. Die Dehydratation führt niemals vom Heptahydrat sofort zum Monohydrat, sondern geht stets über die metastabilen Hydrate. Der Magnesiumnitratast des Systems ist so klein, daß der MgSO_4 -Gehalt der gesättigten Lösung des Zweisalzpunktes gerade noch analytisch faßbar ist.

3. Das Randsystem $2\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Trotz der großen Nähe des Umwandlungspunktes Darapskit \rightleftharpoons Thenardit + Natriumnitrat ist bei 75° das Auftreten von Darapskit

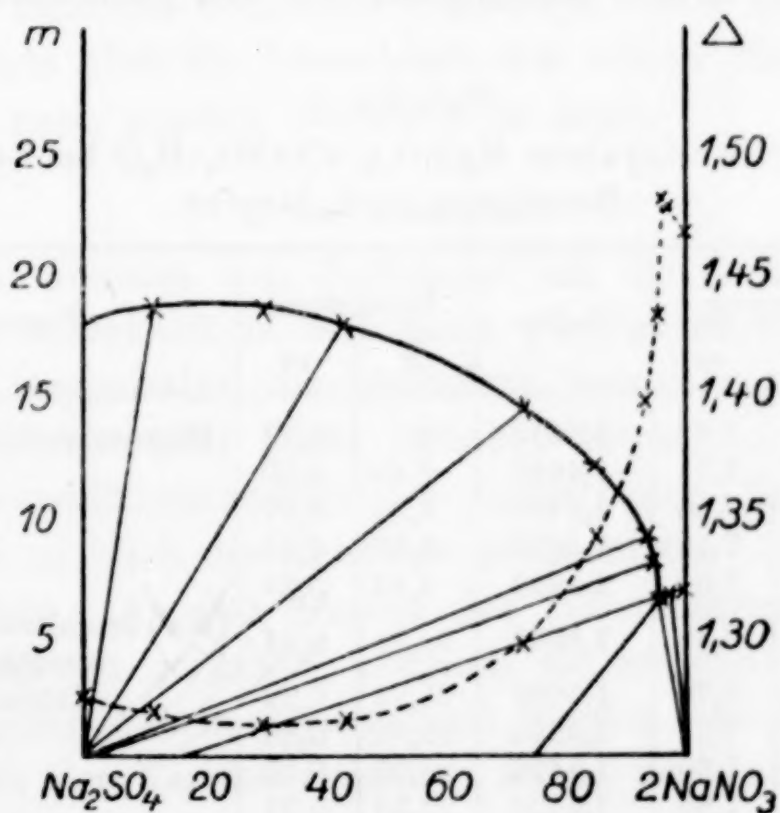


Fig. 3.

in metastabiler Form nicht zu befürchten, da das Darapskitfeld zur Umwandlungstemperatur hin sehr schmal auskeilt und der Darapskit

Tabelle 3.

Das Randsystem $\text{Na}_2\text{SO}_4-2\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei $74,6^\circ$.
Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Stdn.	Lösung		Dichte	Rückstand		Feste Phase
	x	m		x	m	
210	0	18,12	1,2745	0	0,33	Thenardit
207	11,54	18,59	1,2678	0,81	2,62	"
114	29,23	18,21	1,2637	—	—	"
137	43,15	17,79	1,2653	3,93	1,49	"
122	73,19	14,26	1,2954	2,77	0,52	"
88	85,13	11,68	1,3395	—	—	"
72	92,94	9,10	1,3953	6,23	0,44	"
48	95,01	8,10	1,4319	11,80	0,66	"
42	96,14	6,54	1,4805	19,87	0,23	Thenardit u. Natriumnitrat
183	96,18	6,48	1,4797	76,50	0,43	" "
210	95,98	6,51	1,4798	98,74	0,20	" "
152	97,47	6,71	1,4773	99,86	0,21	Natriumnitrat
40	100	6,67	1,4666	100	0,08	"

z. B. auch bei 50° , also einer Temperatur, bei welcher er stabil ist, nur schwer aus den einfachen Salzen zu erhalten ist. Das System ist bei gleicher Temperatur früher schon von CHRÉTIEN¹⁾ untersucht worden, von dessen an etwas schwer zugänglicher Stelle veröffentlichten Arbeit wir erst nach Abschluß der eigenen Untersuchungen Kenntnis erhielten. Die von ihm angegebenen Löslichkeitspunkte ordnen sich mit großer Genauigkeit der hier gefundenen Sättigungskurve ein.

Tabelle 4.

Das Randsystem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2-2\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei $74,6^\circ$.
Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Stdn.	Lösung		Dichte	Rückstand		Feste Phase
	x	m		x	m	
21	0	7,91	1,4613	0	6,21	Magnesiumnitrathexahydrat
141	1,89	7,71	1,4666	0,40	6,00	"
49	4,38	7,56	1,4733	1,35	5,97	"
166	7,71	7,16	1,4832	1,80	6,05	"
50	8,68	7,04	1,4868	1,49	5,99	"
30	14,18	6,49	1,5095	94,21	0,31	{ Natriumnitrat u. Magnesium- nitrathexahydrat
20	14,86	6,70	1,5090	95,23	0,32	
30	19,16	7,21	1,4824	95,39	0,30	Natriumnitrat
27	27,14	7,60	1,4493	96,90	0,19	"
33	32,91	7,86	1,4403	97,59	0,21	"
30	52,38	8,01	1,4235	98,83	0,08	"
51	78,09	7,32	1,4332	99,28	0,13	"
40	100	6,67	1,4666	100	0,08	"

¹⁾ A. CHRÉTIEN, l. c.

4. Das Randsystem $2\text{NaNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$.

Der Zweisalzpunkt entspricht dem von FROWEIN und von MÜHLEND AHL¹⁾ für 80° gefundenen, ebenso stimmt der hier ermittelte Gehalt der an Natriumnitrat bei 75° gesättigten Lösung genau mit den

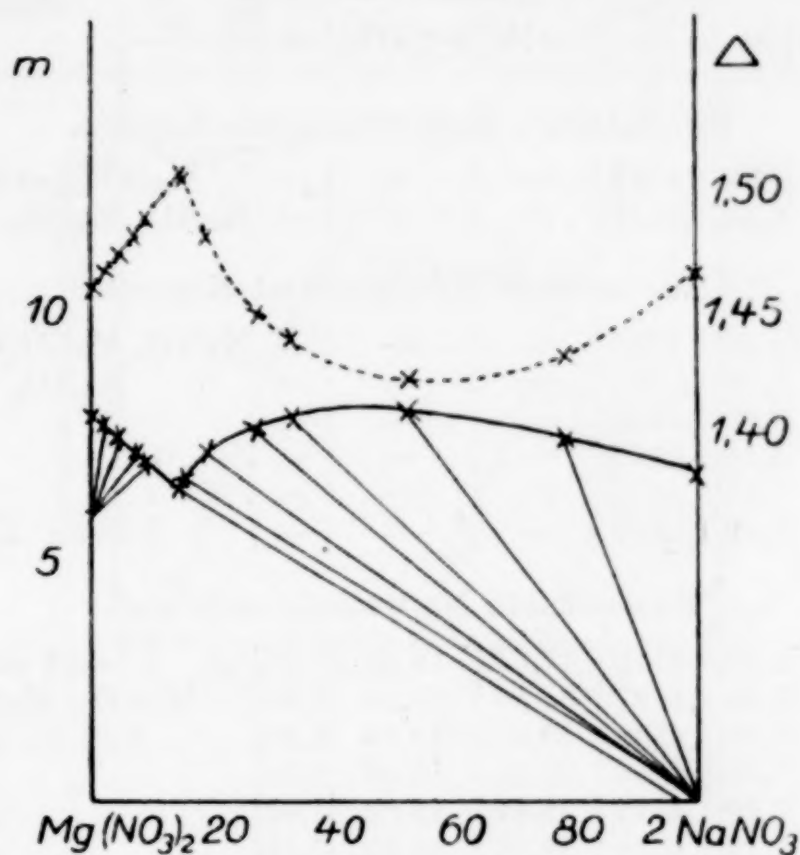


Fig. 4.

Angaben im LANDOLT-BÖRNSTEIN²⁾ überein. Die von FUNK³⁾ angeführten Werte über die Löslichkeit des reinen Magnesiumnitrats sind dagegen nach unseren Befunden zu hoch.

5. Das Innensystem.

Auch hier konnten vom Sulfatrand aus die metastabilen Zweisalzlinien mit Astrakanit in den Raum verfolgt werden, wenn statt der stabilen Doppelsalze die einfachen Salze angesetzt wurden. Durch das Auftreten der leicht löslichen Nitrate in den Lösungen wird die Umwandlungstendenz der metastabilen Salze bedeutend verstärkt, und so blieb die Zahl der beobachteten Überschreitungen im Raume klein. An der Grenze des Natriumnitratfeldes wurde z. B. nie Astrakanit gefunden, obgleich die meisten Versuche dort mit den einfachen Salzen durchgeführt wurden. In Fig. 5, die das Raummodell in der Vertikalprojektion zeigt, sind nur die stabilen

¹⁾ F. FROWEIN u. E. VON MÜHLEND AHL, Z. angew. Chem. 39 (1926), 1488.

²⁾ Interpoliert nach BERKELEY, Lond. Trans. (A) 203 (1904), 211.

³⁾ R. FUNK, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 395; Ber. 32 (1899), 96.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

Tabelle 5.

1. Die Raumgrenzen der Felder von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und NaNO_3 .
Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Std.	Lösung			Dichte	Rückstand			Feste Phasen
	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m		a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	
Zweisalzzlinie Magnesiumnitrat-Kieserit.								
240	0	99,98	7,88	1,4727	—	—	—	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O u. MgSO ₄ ·H ₂ O
426	13,30	99,63	6,60	1,5196	—	—	—	NaNO ₃ , MgSO ₄ ·H ₂ O u. Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Zweisalzzlinie Natriumnitrat-Kieserit.								
426	13,30	99,63	6,60	1,5196	—	—	—	NaNO ₃ , MgSO ₄ ·H ₂ O u. Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
201	14,21	99,45	6,79	1,5155	—	—	—	NaNO ₃ u. MgSO ₄ ·H ₂ O
182	35,72	98,28	7,98	1,4440	—	—	—	" " "
959	49,50	97,79	8,15	1,4370	—	—	—	" " "
247	59,89	97,23	7,87	1,4446	—	—	—	" " "
89	65,45	95,96	7,69	1,4497	—	—	—	Löweit, NaNO ₃ u. Kieserit
Zweisalzzlinie Natriumnitrat-Löweit.								
118	59,37	95,15	7,79	1,4453	47,97	19,41	1,85	Löweit und Natriumnitrat
89	65,45	95,96	7,69	1,4497	34,29	25,24	2,10	NaNO ₃ , MgSO ₄ ·H ₂ O u. Löweit
212	66,71	95,72	7,78	1,4508	49,25	18,48	1,85	Löweit u. Natriumnitrat
125	79,14	96,38	7,31	1,4556	50,34	16,43	1,64	" " "
264	80,69	96,40	7,20	1,4573	49,21	13,82	1,66	" " "
186	88,49	96,85	7,13	1,4635	53,53	19,95	1,59	" " "
71	92,41	95,96	6,79	1,4703	82,56	19,13	0,93	NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ u. Löweit(?)
243	93,05	96,65	6,81	1,4674	52,14	14,50	1,70	Löweit u. Natriumnitrat
213	93,37	96,70	6,80	1,4673	52,30	15,80	1,67	" " "
Zweisalzzlinie Natriumnitrat-Vanthoffit.								
189	90,38	96,26	6,94	1,4644	78,14	19,07	0,72	Vanthoffit u. Natriumnitrat
207	99,19	95,90	6,59	1,4820	92,08	15,24	0,85	Vanthoffit, Thenardit u. Natriumnitrat
Zweisalzzlinie Natriumnitrat-Thenardit.								
207	99,19	95,90	6,59	1,4820	92,08	15,24	0,85	Vanthoffit, Thenardit u. Natriumnitrat
42	100	96,14	6,54	1,4805	100	19,87	0,23	Natriumnitrat u. Thenardit
183	100	96,18	6,48	1,4797	100	76,50	0,43	" " "
Zweisalzzlinie Magnesiumnitrat-Natriumnitrat.								
30	14,18	100	6,49	1,5095	—	—	—	Magnesiumnitrat u. Natriumnitrat
426	13,30	99,63	6,60	1,5196	—	—	—	Natriumnitrat, Magnesiumnitrat u. Kieserit

Sättigungslinien eingetragen. Vergleicht man dieses Modell mit dem gleichen für 97° , so ergibt sich, daß mit steigender Temperatur sich das Kieseritfeld auf Kosten des Löweitfeldes verbreitert und das Thenarditfeld sich zugunsten des wachsenden Vanthoffitfeldes verkleinert. Auf der Sulfatseite fällt, auf der Nitratseite steigt die Löslichkeit bei Temperaturzunahme.

Aus den Löweitbodenkörperlinien im Sulfatrandsystem sowohl hier wie auch bei 97° ließe sich folgern, daß der Löweit bei beiden

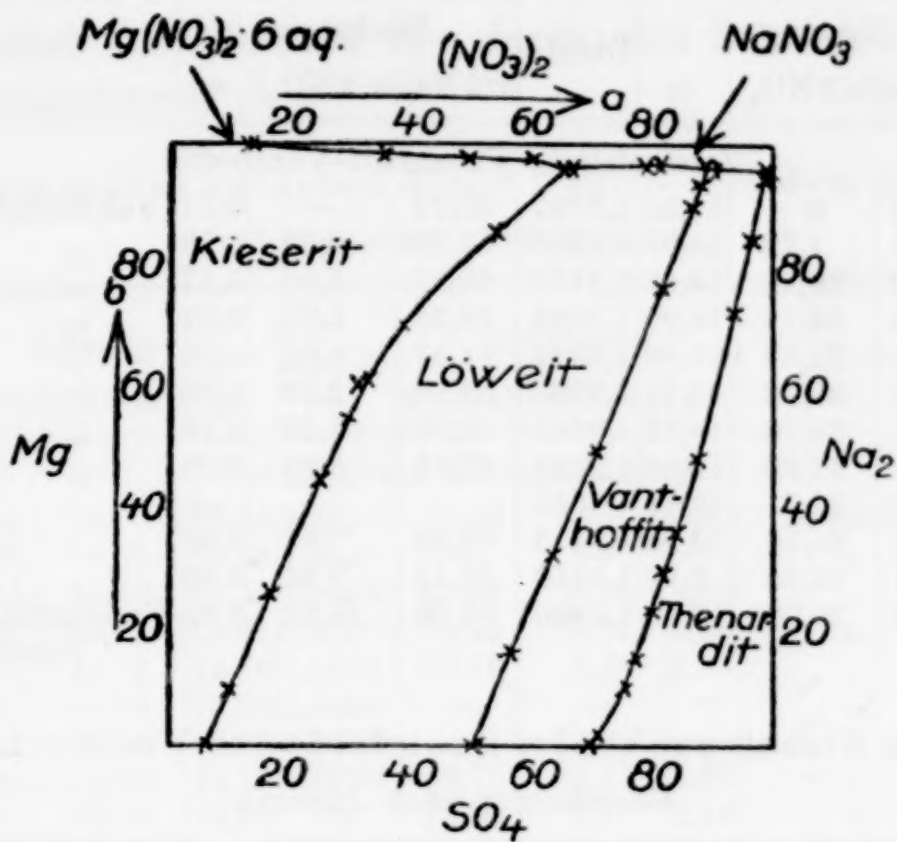


Fig. 5.

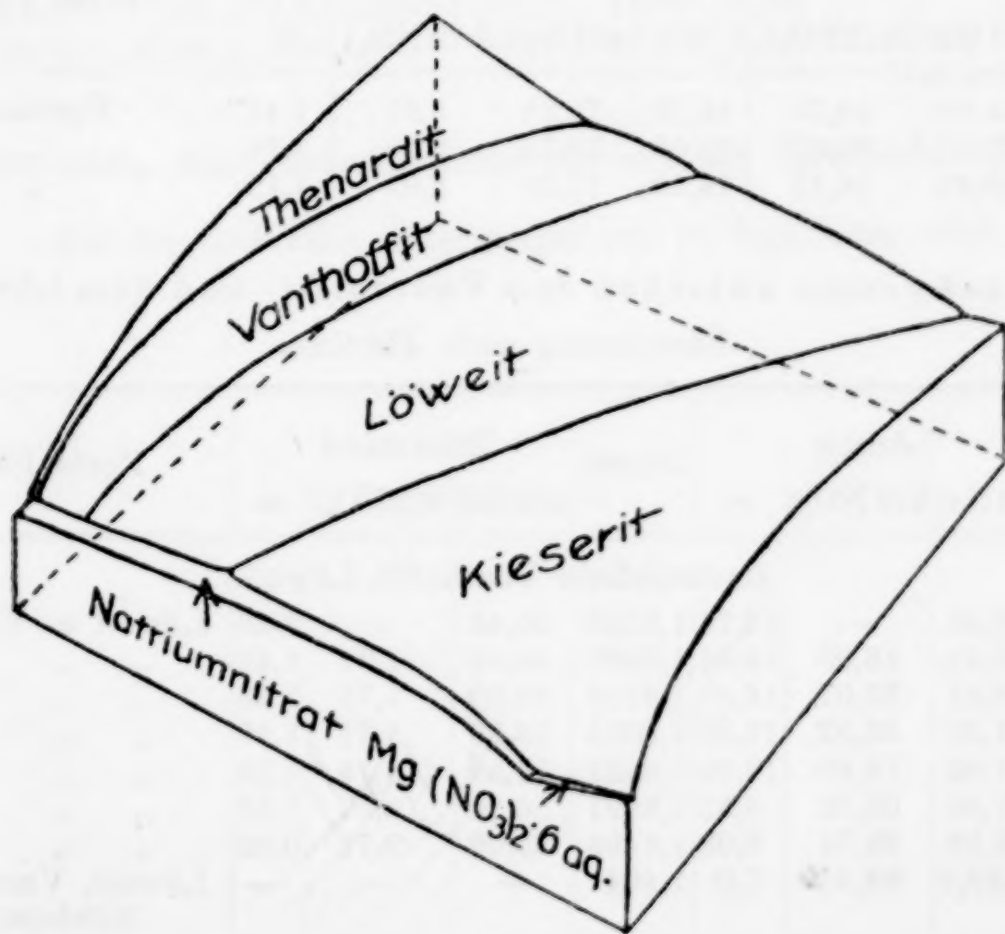


Fig. 5a.

Temperaturen wasserfrei aufträte. Zur Lösung dieser Frage wurde auch im Raume bei fast allen Versuchen die Restmethode angewandt,

2. Die Raumgrenze des Thenarditfeldes.

Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Std.	Lösung			Dichte	Rückstand			Feste Phasen
	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m		a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	
Zweisalzzlinie Thenardit-Vanthoffit.								
* 96	69,79	0	14,55	1,3397	85,29	—	0,77	Vanthoffit u. Thenardit
*192	70,44	1,72	14,67	1,3305	83,79	0,38	0,73	„ „ „
* 96	76,12	10,42	14,86	1,3179	85,25	1,04	1,17	„ „ „
*151	77,75	14,77	14,90	1,3085	84,98	1,21	0,82	„ „ „
*146	80,24	22,87	15,08	1,3024	84,41	1,66	0,75	„ „ „
*146	81,98	29,32	15,11	1,2969	84,96	2,52	1,06	„ „ „
*127	83,81	36,16	15,12	1,2942	84,70	3,18	1,15	„ „ „
*120	87,74	47,90	14,94	1,2921	87,46	3,69	1,04	„ „ „
*211	93,85	71,71	13,21	1,3058	—	—	—	„ „ „
* 94	96,70	84,70	10,94	1,3473	89,25	7,67	0,96	„ „ „
* 42	98,97	94,95	7,18	1,4516	87,44	9,34	0,60	„ „ „
207	99,19	95,90	6,59	1,4820	92,08	15,24	0,85	Vanthoffit, Thenardit u. Natriumnitrat

2. a) Einsalzpunkte im Raumfelde des Vanthoffits.

Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Std.	Lösung			Rückstand			Feste Phasen
	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	
*120	85,80	59,70	14,29	75,88	6,31	1,41	Vanthoffit
*125	92,30	69,65	13,06	76,78	6,75	1,26	"
*141	80,42	36,17	14,62	77,32	3,01	1,18	"

3. Die Raumgrenze zwischen dem Vanthoffit- und dem Löweitfeld.

Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Std.	Lösung			Dichte	Rückstand			Feste Phasen
	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m		a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	
Zweisalzzlinie Vanthoffit-Löweit.								
*105	50,58	—	13,74	1,3556	55,46	—	2,23	Löweit u. Vanthoffit
*203	56,96	16,00	14,07	1,3320	58,64	1,27	1,41	„ „ „
449	63,81	32,07	14,27	1,3130	53,09	1,75	1,38	„ „ „
126	71,20	49,32	14,33	1,3053	73,36	5,71	1,50	„ „ „
*124	81,85	76,40	12,32	1,3222	56,54	6,14	1,58	„ „ „
353	87,00	89,76	9,53	1,3697	56,50	8,87	1,50	„ „ „
192	88,12	93,74	8,09	1,4193	75,09	9,77	0,82	„ „ „
—	ca.89,2	96,5	7,0	1,464	—	—	—	Löweit, Vanthoffit u. Natriumnitrat

von deren Ergebnissen der Kürze des Raumes halber zusammenfassend nur erwähnt werden kann, daß eine eindeutige Lösung der Frage auf Grund der Restmethode nicht zu geben ist. Denn es

lassen sich z. B. für die wasserfreien Salze in gleicher Weise negative m -Werte finden, vor allem laufen die Bodenkörperlinien nicht auf $x = 50$, sondern $x = 48$, und nicht auf $a = 50$, sondern $a = 45$. Der wasserfreie Löweit kann also durch eine Störung in der Restmethode vorgetäuscht sein.

4. Die Raumgrenze zwischen dem Kieserit- und dem Löweitfeld.

Berechnung nach JÄNECKE.

Rühr- dauer in Std.	Lösung			Dichte	Rückstand			Feste Phasen
	a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m		a(2 Na)	b(2 NO ₃)	m	
Zweisalzzlinie Kieserit-Löweit.								
267	5,54	0	10,33	1,4656	3,69	—	5,90	Kieserit u. Löweit
*192	10,23	9,07	11,46	1,4121	—	—	—	" " "
*186	14,64	14,54	11,96	1,3942	25,68	2,39	2,42	" " "
*215	17,20	25,75	12,41	1,3707	18,42	4,32	2,54	" " "
*189	25,08	43,91	12,80	1,3391	39,76	5,45	2,01	" " "
*119	30,07	54,31	13,03	1,3331	—	—	—	" " "
*146	31,31	60,50	12,78	1,3356	—	—	—	" " "
480	32,98	60,99	12,75	1,3326	40,75	6,27	1,95	" " "
* 93	38,97	69,79	12,69	—	32,57	8,31	2,19	" " "
* 72	47,03	83,28	10,95	1,3575	—	—	—	" " "
* 69	54,33	85,72	10,66	1,3615	24,79	14,73	2,52	" " "
264	54,09	85,23	10,29	1,3578	36,36	11,80	2,03	" " "
89	65,45	95,96	7,69	1,4497	34,29	25,24	2,10	Kieserit, Löweit u. Natriumnitrat

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1928.

Darstellung künstlicher Bleicherden.¹⁾

Von M. NEKRITSCH.

Mit 2 Figuren im Text.

In den letzten Jahren erschienen auf europäischen und amerikanischen Märkten Stoffe, die in der Mehrzahl natürliche Verbindungen der Tonerde, der Kieselerde und des Wassers sind, die als Bentonit, Silicium, Silica-gel bezeichnet werden, und in verschiedenen Gebieten der chemischen Industrie, hauptsächlich zur Reinigung von rohen Naphthadestillaten, von Mineral- und Pflanzenölen dienen. Dieselben Stoffe werden auch als Gasadsorbentien — für Benzol, Chlor usw. — benutzt.

Da für diese Stoffe auch in der russischen chemischen Industrie eine weitgehende Anwendungsmöglichkeit besteht, und ihre natürlichen Quellen in U.d.S.S.R. nicht genügend erforscht sind, haben wir uns mit der Frage ihrer synthetischen Darstellung beschäftigt.

Da Ton- und Kieselerde die Hauptbestandteile dieser Stoffe bilden, gingen wir von Silicaten und Aluminiumsalzen aus. Als Beispiel führe ich hier einige Analysen des Bentonits an:

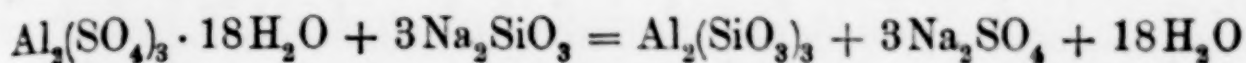
Tabelle 1.

	1	2	3
SiO ₂	48,80	57,28	49,20
TiO ₂	—	0,50	—
Al ₂ O ₃	21,08	16,04	17,10
Fe ₂ O ₃	0,92	4,02	1,60
CaO	1,36	1,72	1,52
MgO	4,84	3,28	5,08
(KNa)O	—	—	—
H ₂ O	20,92	17,10	25,52

Wir benutzten zu unseren Versuchen Wasserglas (technisches Natriumsilicat), und Aluminiumsulfat (von den TENTELEW'schen

¹⁾ Aus dem Russischen übertragen von E. RABINOWITSCH, Berlin.

Werken). Zuerst nahmen wir uns vor, eine Verbindung $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ nach der Gleichung



zu gewinnen; danach gehören auf 666,6 Gew.-Teile Al-Sulfat 240 Gew.-Teile SiO_2 . Da die Analyse des Wasserglases 0,24 g SiO_2 im 1 cm³ ergab, so erforderte 1 cm³ $\frac{666,2 \cdot 240}{0,24} = 0,68$ g Al-Sulfat.

Beim ersten Versuch nahmen wir 100 cm³ Wasserglas und 68 g Aluminiumsulfat. Letzteres wurde in Wasser gelöst und Wasserglas in der Kälte zugesetzt; dann wurde dekantiert, filtriert und auf dem Filter gewaschen, bis im Filtrat kein SO_4 mehr nachweisbar war. Der ausgewaschene Niederschlag wurde bei 16° getrocknet und dann analysiert:

SiO_2 . . .	50,97	H_2O (gesamt) . . .	39,16
Al_2O_3 . . .	9,05	H_2O (bis 120°) . . .	22,13

Das Produkt enthielt also 92% der benutzten Kieselsäure, aber nur 39% der Tonerde.

Um ein tonerdereicherer Produkt darzustellen, nahmen wir im zweiten Versuch einen Überschuß an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — nämlich 85 g auf 50 cm³ Wasserglas. Das Produkt enthielt:

SiO_2 . . .	60,92	H_2O (gesamt) . . .	29,36
Al_2O_3 . . .	7,78	H_2O (bis 120°) . . .	24,01

also nur 15% der angewandten Tonerde — noch viel weniger als im ersten Fall.

Um die Gleichgewichtsverhältnisse vollständig zu übersehen, haben wir dann eine Reihe von Versuchen mit konstanter Tonerdemenge und variablem Wasserglaszusatz angestellt. Es wurden zu diesem Zwecke Lösungen mit einem Gehalt von 0,0494 g Al_2O_3 und 0,2384 g SiO_2 in 1 cm³ dargestellt, und auf 25 cm³ der ersten Lösung 10, 20, 30, 40 und 50 cm³ der zweiten verwendet. Die Ausscheidung des Niederschlags und Filtrierung geschah wie früher beschrieben. Ergebnisse findet man in Tabelle 2.

Aus Tabelle 2 sieht man, daß gar keine Regelmäßigkeiten bezüglich der Anreicherung der Komponenten im Niederschlag auftreten; man beobachtet nicht einmal ein Wachstum der SiO_2 -Menge im Niederschlag, trotz der steigenden Menge, die in die Reaktion eingeführt wird.

Tabelle 2.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	59,38	54,66	58,12	61,42	59,08	54,06	62,27	61,21	67,79	59,32
Al ₂ O ₃	9,64	13,12	11,44	11,18	13,64	16,01	12,95	11,59	8,21	14,00
H ₂ O ges.	31,04	31,43	29,56	25,58	23,84	30,40	23,72	26,36	23,16	26,24
H ₂ O bis 120° . .	21,10	22,00	21,04	17,26	16,08	21,30	16,24	16,84	18,32	16,76
genommen } cm ³	10	20	30	40	50	10	20	10	10	5
SiO ₂ } g	2,384	4,768	7,152	9,536	1,920	2,384	4,768	2,384	2,384	1,192
genommen } cm ³	25	25	25	25	25	12,5	12,5	6,25	50	12,5
Al ₂ O ₃ } g	1,235	1,235	1,235	1,235	1,235	0,618	0,618	0,309	2,470	0,618
SiO ₂ : Al ₂ O ₃ . . .	3,3	6,6	13,2	13,2	16,5	6,6	13,2	13,2	17	3,3

Versuch Nr. 2 zeigt allerdings eine Sonderheit: man bemerkt darin ein Minimum von Al₂O₃ und ein Maximum an H₂O.

Wir ließen die Frage nach der Natur der Niederschläge zunächst offen, und gingen zur Untersuchung ihrer Eigenschaften über. Es zeigte sich, daß sie dieselben Eigenschaften besitzen, wie die Bleicherden.

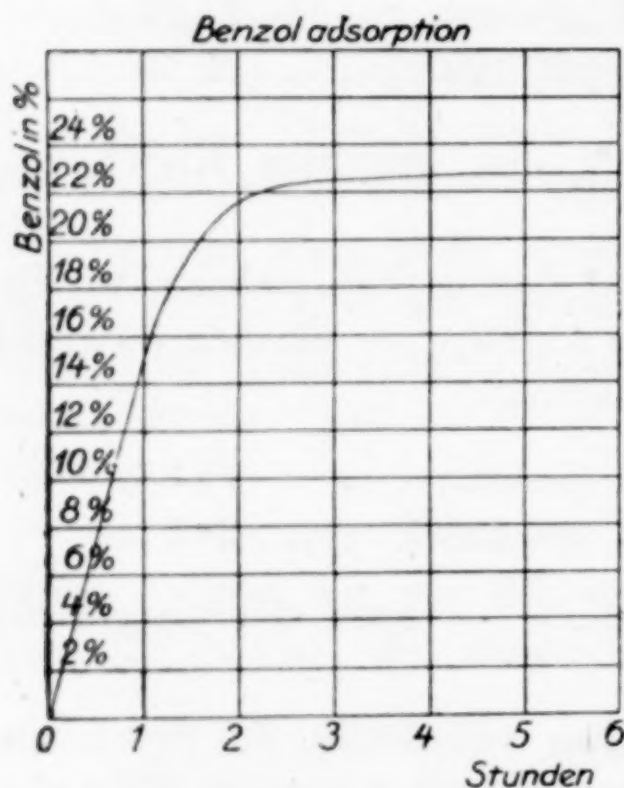


Fig. 1.

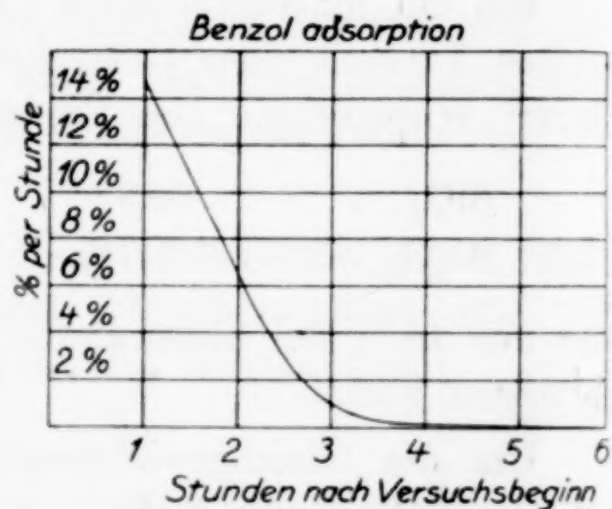


Fig. 2.

Die Versuche wurden mit Benzoldampf ausgeführt; die mit diesem Dampf gesättigte Luft wurde durch die synthetische Bleicherde durchgesaugt. Die Luft wurde zu diesem Zweck zunächst mit Schwefelsäure getrocknet, dann mit Benzol beladen und durch ein Rohr mit dem Adsorbens geleitet; das Rohr wurde von Zeit zu Zeit gewogen. Dabei blieb aber die Gewichtsverminderung infolge Wasserverlust unberücksichtigt; die trockene Luft nahm ja aus dem Adsorbens Wasser mit. Wir gingen daher über zur direkten Bestimmung der adsorbierten Benzolmenge durch Abdestillieren mit Wasserdampf und Wägen des Destillats. Es zeigte sich bei diesen

Versuchen, daß unsere Substanzen bis 24% Benzol adsorbieren (vgl. Figg. 1 und 2). Auch bei der Reinigung von Ölen ergaben die künstlichen Erden ganz befriedigende Ergebnisse.

Was sind nun diese Stoffe? Physikalisch und chemisch ähneln sie der amorphen Kieselsäure. Die saure Reaktion des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ unterstützt die Abscheidung des SiO_2 ; andererseits bewirkt die alkalische Reaktion des Na_2SiO_3 die Abscheidung von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Es wäre also zu erwarten, daß die Reaktionsprodukte amorphe Gele des SiO_2 oder $\text{Al}(\text{OH})_3$, oder ein Gemisch von ihnen darstellen.

Die Untersuchung zeigte aber:

1. Im Polarisationsmikroskop besteht das Gesichtsfeld der im Canadabalsam eingeschlossenen Präparate aus Krystallen, die offenbar weder SiO_2 noch $\text{Al}(\text{OH})_3$ sein können;

2. Säuren — z. B. HCl — lösen nicht die gesamte Tonerde aus den Präparaten. Etwa 12% des Al bleiben in 1n-HCl ungelöst. Also liegt mindestens ein Teil des Al nicht als Hydroxyd vor.

Andererseits zeigt der Vergleich der Zusammensetzung der künstlichen Bleicherden mit der der Bentonite, daß die Schwankungen des Al_2O_3 - und des H_2O -Gehalts in beiden Fällen dieselben sind (Tab. 3):

Tabelle 3.

	Bentonite		Künstliche Erden	
	Gehalt in %	Schwankungsgrenzen in %	Gehalt in %	Schwankungsgrenzen in %
SiO_2 . . .	49—58	9	51—68	17
Al_2O_3 . . .	13—21	8	8—16	8
H_2O . . .	16—24	8	16—24	8

Alle diese Eigenschaften lassen vermuten, daß die künstlich erhaltenen Bleicherden wasserhaltige Aluminiumsilicate sind, die den Bentoniten nahe stehen. Die Zusammensetzung einiger Präparate ist der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$ nahe, während die mittlere Formel der Bentonite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$ lautet.

Zusammenfassung.

1. Bei der Wechselwirkung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und Na_2SiO_3 erhält man Niederschläge mit hohem Adsorptionsvermögen.

2. Diese Körper besitzen folgende Eigenschaften:

- enthalten viel kristallinisches Material;
- geben ihr Al_2O_3 nicht vollständig an Säuren ab;

- c) reinigen Mineral- und Pflanzenöle und adsorbieren Gase; das Adsorptionsvermögen nimmt mit steigender Temperatur wie dasjenige der Bentonite ab;
- d) zeigen Schwankungen im Al_2O_3 - und H_2O -Gehalt, deren Grenzen mit denjenigen in natürlichen Bentoniten übereinstimmen.

3. Die so erhaltenen künstlichen Bleicherden sind also als wasserhaltige Al-Silicate von der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot n\text{-H}_2\text{O}$ anzusprechen.

Ich möchte auch an dieser Stelle meinem Lehrer, Herrn Prof. F. I. ORLOW, herzlichen Dank für Hilfe und Rat bei der Ausführung dieser Arbeit ausdrücken.

Charkow, Laboratorium für Mineralchemie. Technologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1928.

Revision des Atomgewichts des Cers.

Analyse des Certrichlorids.

Von O. HÖNIGSCHMID und H. HOLCH.

Einleitung.

Die internationale Atomgewichtskommission führte in ihren Tabellen (1899—1903) für das Atomgewicht des Cers den Wert

$$\text{Ce} = 140.$$

Im Jahre 1903 veröffentlichten BRAUNER und BATĚK¹⁾ und BRAUNER²⁾ eine Revision des Atomgewichts des Cers. Der von den beiden Autoren gefundene, von ihnen als höchstwahrscheinlich bezeichnete Wert von $\text{Ce} = 140,25$ wurde von der internationalen Atomgewichtskommission ohne weiteres in die Tabellen aufgenommen, um so mehr, als BRAUNER und sein Mitarbeiter einwandfrei zeigen konnten, daß mit einer Ausnahme alle vorhergehenden Arbeiten über dieses Atomgewicht mit erheblichen Fehlern behaftet sind.

Diese einzige Ausnahme bildete die Arbeit ROBINSONS, der, wie unten näher ausgeführt wird, das Verhältnis $\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$ bestimmte. Seine Analysen, mit dem damals gültigen Atomgewicht für Silber $\text{Ag} = 107,93$ berechnet, zeigten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem BRAUNER'schen Mittelwert. Als aber Neubestimmungen des Atomgewichts des Silbers diesen Standard wesentlich veränderten, verschwand die Übereinstimmung und es standen sich die Werte von BRAUNER $\text{Ce} = 140,25$ und von ROBINSON $\text{Ce} = 140,136$ für $\text{Ag} = 107,88$ gegenüber.

Dies und eine spätere Bemerkung BRAUNER's, daß der im Jahre 1903 ermittelte Wert sehr wahrscheinlich ein Maximum darstelle, veranlaßte die Deutsche Atomgewichtskommission³⁾, in ihren Tabellen die zweite Dezimale fallen zu lassen, bis eine Neubestimmung eine Entscheidung zwischen den beiden Werten erlaube.

¹⁾ BRAUNER u. BATĚK, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 103.

²⁾ BRAUNER, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 207.

³⁾ Ber. 56 (1923). 3. Bericht der D. At.-Gew.-Kommission.

Im folgenden seien nun kurz die Methoden skizziert, die BRAUNER und BATĚK, BRAUNER allein und ROBINSON zur Bestimmung des At.-Gew. anwandten, wobei wir vorwegnehmen wollen, daß das Ausgangsmaterial in allen Fällen nach zuverlässigen, teilweise sogar verschiedenen Methoden gereinigt und spektroskopisch auf die Abwesenheit anderer seltener Erden geprüft worden war.

BRAUNER 1885.¹⁾ Kristallisiertes Cerosulfat wurde im Platintiegel in einem Schwefelbad entwässert und gewogen, sodann durch schwaches, später stärkeres Glühen in Cerdioxyd umgewandelt. Das Mittel aus 23 Versuchen ist bei einer Streuung von 4 Einheiten der ersten Dezimale (nach dem Komma) $Ce = 140,22$.

Nach dieser gleichen Methode führten BRAUNER und BATĚK 1903²⁾ eine weitere Reihe von 7 Versuchen aus, mit einer Streuung von 2,6 Einheiten in der ersten Dezimale und einem Mittel von $Ce = 140,21$.

Die zweite Methode, die zur Anwendung gelangte, ist die Analyse des lufttrockenen Cerooxalats, dessen Gehalt an Cerdioxyd einerseits durch Verglühen im Platintiegel, der Gehalt an C_2O_3 andererseits durch Titration mit Permanganat ermittelt wurde. Aus dem Verhältnis $2CeO_2:3C_2O_3$ ergibt sich das At.-Gew. des Cers als Mittel von 20 Versuchen zu $Ce = 140,27$.

Im 2. Teil der Revision des At.-Gew. des Cers veröffentlicht BRAUNER³⁾ weitere 5 Versuche, die nach dieser Methode mit einer kleinen Abänderung durchgeführt, einen Mittelwert von $Ce = 140,26$ ergaben.

Die dritte von BRAUNER angewandte Methode ist die Analyse des lufttrockenen Cerosulfatoctohydrats, dessen Gehalt an Cerdioxyd wiederum durch Verglühen bestimmt wurde. Die in 7 Versuchen ermittelten Werte schwanken zwischen $Ce = 140,21$ und $Ce = 140,28$ mit einem Mittelwert von $Ce = 140,26$.

Im zweiten Teil seiner Mitteilung widmet BRAUNER ein längeres Kapitel den Schwierigkeiten, die bei einer genauen Wägung von geglühtem Cerdioxyd auftreten. Das Gewicht von frisch geglühtem Cerdioxyd nimmt während des Erkaltes und auch später noch wohl infolge von Luftadsorption an der Oberfläche dauernd zu, ohne in absehbarer Zeit konstant zu werden. Dadurch wird das Atomgewicht des Cers eine Funktion der Zeit, die man zwischen beendetem Glühen und darauffolgendem Wägen verstreichen läßt.

¹⁾ BRAUNER, Sitzungsber. Wiener Akad. der Wissensch. 92 (Juli 1885).

²⁾ BRAUNER u. BATĚK, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 103.

³⁾ BRAUNER, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 207.

Willkürlich wägt BRAUNER 20 Minuten nach beendetem Glühen; würde er 40 Minuten nach beendetem Glühen gewogen haben, wäre das von ihm ermittelte Atomgewicht wesentlich höher.

Diese Tatsache macht den Wert der BRAUNER'schen Zahlen sehr fragwürdig. Es ist nur zu bedauern, daß BRAUNER nicht versucht hat, sein geglühtes Cerdioxyd im Vakuum zu wägen, so wie es in unserem Laboratorium gelegentlich der Wägung pulverförmiger Substanzen durchgeführt wurde.

ROBINSON¹⁾ arbeitete folgendermaßen: Er erhitzt Cerooxalat in einem Strom von sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd bis zur Rotglut, läßt das Chlorid in diesem Gasstrom erkalten und schüttet es dann rasch in das Wägegglas. Das offene Wägegglas beläßt er nun 4 Tage lang über Calciumoxyd und konz. Schwefelsäure, um die letzten Reste von anhaftendem Chlorwasserstoff zu entfernen, sodann wird es verschlossen und nach der Substitutionsmethode gewogen. Hierauf wird das Chlorid in Wasser aufgelöst und nach STAS mit Silber titriert. Die 7 ausgeführten Analysen streuen von $Ce = 140,029$ bis $Ce = 140,246$, der Mittelwert ($Ag = 107,880$; $Cl = 35,457$) ist $Ce = 140,136$.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, zwischen den Werten von BRAUNER und ROBINSON zu entscheiden. Die Methode, Analyse eines Cerhalogenids, ergab sich von selbst, da ja in unserem Laboratorium bereits wertvolle Erfahrungen in der Reindarstellung von Halogeniden der seltenen Erden gesammelt worden waren.

Ganz außerordentlich vereinfacht wurde unsere Arbeit durch Herrn Prof. Dr. W. PRANDTL, der uns in zuvorkommenster Weise das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung zur Verfügung stellte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Die Reinigung der Reagentien.

Die Reinigung von Wasser, Salpetersäure, Salzsäure, Ammoniak und Silber für Atomgewichtsarbeiten wurde schon früher beschrieben, wir können auf diese Veröffentlichungen hinweisen.²⁾ Wasserstoff-superoxyd. „Perhydrol Merck“ im Verhältnis 1:1 mit reinstem Wasser verdünnt, genügte für unsere Zwecke, was die Reinheit betrifft, vollkommen.

Oxalsäure. Oxalsäure KAHLBAUM „Zur Analyse“ aus reinstem Wasser 4 mal umkristallisiert, wobei die Kristalle jedesmal in Platin-

¹⁾ ROBINSON, Chemical News 50 (1884), 251.

²⁾ O. HÖNIGSCHMID, Z. anorg. u. allg. Chem. 140 (1924), 321.

trichtern scharf abgeschleudert worden waren, hinterließ beim Ver-
glühen im Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.

Die Reinigung des Ausgangsmaterials.

Über die Vorgeschichte unseres Ausgangsmaterials teilte uns
Herr Prof. PRANDTL folgendes mit:

„1 kg ziemlich reines Cerdioxyd wurde durch 50 Reihen hin-
durch als Magnesiumdoppelnitrat fraktioniert kristallisiert. In der
Kopffraktion ließ sich lediglich eine Spur Lanthan, in der Endlauge
eine Spur Neodym spektrographisch nachweisen. Die Mittelfraktionen
erwiesen sich als vollständig frei von anderen Elementen.“¹⁾

Diese Mittelfraktion des schon außerordentlich reinen Präparates
bereiteten wir wie folgt zur Analyse vor:

Das starkgeglühte Oxyd wurde von uns durch Abrauchen mit
Schwefelsäure im Platintopf aufgeschlossen, das Reaktionsprodukt
nach dem Erkalten in eisgekühltes Wasser in kleinen Portionen ein-
getragen und die tiefrote Lösung von unverändertem Oxyd abfiltriert.
Durch Fällung mit Ammoniak in der Kälte erhielten wir Cer-(4)-Hydr-
oxyd, das mit heißem Wasser mehrere Male dekantiert und endlich
über gehärtetem Filtrierpapier in einer Porzellannutsche abfiltriert
und gründlich mit heißem Wasser gewaschen wurde. Dieses Hydr-
oxyd brachten wir nun im Platintopf mit konz. Salpetersäure und
einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd durch gelindes Erwärmen in
Lösung. Dann erhitzen wir die Cer-(3)-Nitratlösung zum beginnenden
Sieden und fällten mit heißer verdünnter Oxalsäure im Überschuß.
Den zuerst außerordentlich feinkristallinen Niederschlag ließen wir
24 Stunden stehen.

Leider waren die Kristalle zu fein, um im Platintrichter ab-
zentrifugiert werden zu können, wir begnügten uns daher mit mehr-
maliger Dekantation, worauf der Kristallbrei in der Nutsche über
gehartetem Filtrierpapier erschöpfend ausgewaschen wurde.

Das Oxalat lösten wir wieder im Platintopf in warmer konz.
Salpetersäure und fällten nach dem Verdünnen erneut wie oben mit
Oxalsäure. Diese Fällung als Oxalat nahmen wir im ganzen 3 mal vor.

Darstellung von Cer-(3)-Chlorid.

Die salpetersaure Lösung des zum 3. Mal gefällten Oxalats
behandelten wir nun in der Siedehitze mit Ammoniak. Um die

¹⁾ Röntgenspektrographische Arbeiten auf dem Gebiet der seltenen Erden.
Inauguraldissertation A. GRIMM, München 1924.

Oxydation des Cer-(3)-Hydroxyds möglichst zurück zu halten, verzichteten wir auf ein gründliches Auswaschen des Niederschlages, dekantierten nur 3 mal mit heißem Wasser und versetzten den Brei sofort mit konz. Salzsäure. Diese Operation wird am besten im Quarzkolben vorgenommen. Durch tropfenweisen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze gelingt es nun leicht, das Hydroxyd in Lösung zu bringen. Dabei ist aber vorausgesetzt, daß die Oxydation des Hydroxyds noch keinen größeren Umfang angenommen hat; auch gealterte Hydroxyde gehen nur sehr schwer und mit viel Wasserstoffsuperoxyd in Lösung.

Die Cer-(3)-Chloridlösung filtrierten wir durch einen Platingoochtiiegel, dampften sie im Quarzkolben stark ein und leiteten unter Eiskühlung einen schwachen Strom von gewaschenem Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung über die Lösung. Das ausfallende Kristallgut ließ sich leicht im Platintrichter über einem Platinkonus filtrieren. Scharf zentrifugiert, erhielten wir fast völlig trockenes Chlorid. Diese Fällung mit Chlorwasserstoff wurde im ganzen 5 mal wiederholt, wobei wir vor der letzten Fällung nochmals durch einen Platingoochtiiegel filtrierten.

Die Ausbeute an Cer-(3)-Chlorid aq. beim Umfällen mit Chlorwasserstoff beträgt über 90%, die anderen Reinigungsoperationen verlaufen annähernd quantitativ.

Unser reinstes Chlorid bewahrten wir in einer Quarzschale auf, die, selbst mit einer größeren Kristallisierschale bedeckt, im Vakuum über geschmolzenem Ätzkali stand.

Wage und Gewichte.

Wir benützten eine Präzisionswage von KAISER und SIEVERS-Hamburg mit Mikroskopablesung. Zwei innerhalb 5 Minuten aufeinanderfolgende Wägungen ein und desselben Objektes differierten, wenn überhaupt, in den seltensten Fällen um mehr als ein hundertel Milligramm. Eine Verschiebung des 5 Milligramm schweren Reiters um eine Kerbe, entsprechend einem zehntel Milligramm, bedingte bei der mikroskopischen Ablesung des neuen Nullpunkts eine Verschiebung von 10 Skalenteilen auf der schwingenden Zeigerskala, so daß die hundertel Milligramme direkt abgelesen werden konnten. Unser Präzisionsgewichtsatz aus platinierterem Messing mit Bruchgrammen aus Platin war von uns nach der Methode von RICHARDS¹⁾ geeicht worden.

¹⁾ RICHARDS, Z. phys. Chem. 33 (1900), 605.

Sämtliche Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum korrigiert.

Folgende Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektur für ein Gramm
Messing	8,3	—
Silber	10,49	— 0,03 mg
Chlorsilber	5,6	+ 0,07 „
Cer-(3)-Clorid	3,9	+ 0,15 „

Das spez. Gewicht von Certrichlorid gibt MATIGNON zu 3,92 an. Zur Sicherheit bestimmten wir das spez. Gewicht des geschmolzenen Chlorids selbst durch Verdrängung von Xylol im Pyknometer, wie es HÖNIGSCHMID anlässlich der Dichtebestimmung des Thoriumbromids¹⁾ zeigte.

Gewicht des geschm. CeCl ₃ i. Vak.	Gewicht des verdr. Xylols i. Vak.	Spez. Gew. d. Xylols	Spez. Gew. CeCl ₃
3,4807 g	0,7564 g	0,850	3,91

Die Entwässerung des Certrichlorids.

Zur Entwässerung und zum Schmelzen des Chlorids benützen wir den „bottling apparatus“ von RICHARDS und PARKER, welcher an das übliche und schon des öfteren beschriebene Trockensystem für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff angeschlossen war.

Die Aufgabe war nur die, das Trocknen des kristallwasserhaltigen Chlorids und das nachfolgende Schmelzen so zu leiten, daß ein definiertes Produkt zur Wägung gelangt. Die sich außerordentlich leicht vollziehende Bildung von Ceroxychlorid ist dabei die Hauptschwierigkeit.

Glücklicherweise besitzen wir einen sehr zuverlässigen und empfindlichen Nachweis für Oxychlorid. Durch sorgfältige Beobachtung des Auflösevorganges in Wasser lassen sich nämlich die geringsten Spuren ($\frac{1}{10}$ Milligramme) Oxychlorid an der sofort auftretenden Trübung der Lösung im Schiffchen erkennen.

Die Oxychloridbildung erfolgt bei höherer Temperatur entweder durch Hydrolyse bei Gegenwart von Wasser oder durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs. Ferner entsteht beim Schmelzen immer da Oxychlorid, wo das Salz beim vorgehenden Trocknen in Kristallwasser zusammengeschmolzen war. Es scheint dann nicht mehr möglich zu sein, die letzten Reste Wasser bei niedriger Temperatur zu entfernen; bei höherer Temperatur tritt nun notwendigerweise Oxychloridbildung ein.

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID, Sitzungsber. Wiener Akad. der Wissensch. 73 (Okt. 1914).

Die Sauerstoffspuren, die im Chlorwasserstoffstrom immer enthalten sind, machen sich dann geltend, wenn das Präparat längere Zeit schmelzflüssig gehalten wird; daher erwies es sich als notwendig den Schmelzprozeß so rasch als möglich durchzuführen.

Benützt man, wie wir es anfänglich taten, zur Trocknung Schiffchen aus Quarz, so bedingt die hohe Schmelztemperatur (848°) des Certrichlorids durch Angriff des Quarzes eine weitere Bildungsmöglichkeit für Oxychlorid. Um die Schmelzdauer möglichst abzukürzen, steigerten wir nach dem Trocknen die Temperatur des Ofens so rasch wie möglich auf $1000\text{--}1100^{\circ}$ und schoben dann den angeheizten Ofen über das Schiffchen mit dem getrockneten Chlorid. Nach 90 Sekunden war letzteres vollständig zusammengeschmolzen und der Ofen konnte wieder zurückgeschoben werden. Bei diesen Temperaturen reagiert aber bereits der Quarz des Schiffchens mit dem Chlorid, so daß bei einem sonst einwandfrei getrockneten Präparat stets große Mengen Oxychlorid entstehen. Daß der Quarz des Schiffchens die Ursache war, bewiesen wir durch Parallelversuche in Platin- und Quarzschiffchen; dabei zeigte sich immer eine beträchtliche Gewichtsabnahme des Quarzschiffchens.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich nun die Notwendigkeit folgender Maßnahmen:

1. Das Chlorid vor dem Schmelzen vollständig zu entwässern, bei dieser Operation aber ein Schmelzen im Kristallwasser vollständig zu vermeiden;
2. das Schmelzen so rasch als möglich durchzuführen; und
3. als Material für das Schiffchen ausschließlich Platin zu verwenden.

Durch Vorversuche stellten wir nun fest, daß bei 75° die ersten drei Moleküle Kristallwasser innerhalb drei Stunden entweichen. Beginnt man mit einer Trockentemperatur von 90° , so schmilzt das Salz schon in seinem Kristallwasser. Sind die ersten drei Moleküle Kristallwasser entfernt, so ist die Gefahr des Schmelzens ziemlich beseitigt. Die letzten Moleküle Kristallwasser entweichen zwischen 150 und 180° ; bevor man über diese Temperaturschwelle weit hinausgeht, ist es notwendig zu warten, bis alles Wasser entfernt ist. Dieses ist nach ungefähr einer Stunde der Fall.

Von nun an ist Wasser nur noch spurenweise enthalten, nach 4 Stunden Trocknung bei 360° bleibt das Gewicht konstant; ebenso kann man konstantes Gewicht des ungeschmolzenen Chlorids erhalten,

wenn man bei 360° nur kurz verweilt, dann aber bei 400 und 500° noch je eine Stunde trocknet.

Nach dieser letzten Methode bekommt man aber nur dann zuverlässig kein Oxychlorid, wenn dem Cerchlorid größere Mengen Ammonchlorid beigemischt sind. Dieses erhöht die Salzsäurekonzentration an Ort und Stelle eben bei der kritischen Temperatur zwischen 300 und 500° so, daß eine etwaige Verunreinigung des Chlorwasserstoffstromes durch Feuchtigkeit oder Sauerstoff nicht ins Gewicht fällt. Daher arbeiteten wir bei allen Versuchen, die nach dem zweiten Trocknungsschema durchgeführt wurden, mit einem Zusatz von Ammonchlorid. Geschmolzen wurde dann, wenn der letzte Rest Ammonchlorid wegsublimiert war.

Der besseren Übersicht halber geben wir die beiden Trocknungsschemata, die unter allen Umständen zuverlässige Resultate liefern, in Form einer Tabelle. Bei den Temperaturen bis 250° ließen wir ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Stickstoff, über 250° Chlorwasserstoff allein durch den Apparat gehen. Durch den Stickstoffzusatz erzielten wir eine höhere Gasgeschwindigkeit über dem Schiffchen, wodurch einem event. Zurückdiffundieren des ausgetriebenen Wassers vorgebeugt wurde.

	75 Grad	3 Stunden		
	100 "	2 "		
	120 "	$\frac{1}{2}$ Stunde		
	150 "	$\frac{1}{2}$ "		
	180 "	$\frac{1}{2}$ "		
	200 "	1 "		
	250 "	$\frac{1}{2}$ "		
300 Grad	$\frac{1}{2}$ Stunde	300 Grad	$\frac{1}{2}$ Stunde	
360 "	6 Stunden	360 "	$\frac{1}{2}$ "	
		400 "	1 "	
		500 "	1 "	
Schmelzdauer	90 Sekunden	Schmelzdauer	90 Sekunden	
Stickstoff	20 Minuten	Stickstoff	20 Minuten	
Luft	30 "	Luft	30 "	

Der Verlauf einer Trocknung war nun folgender: Das in seinem Wägegias mittels Gegengewichts gewogene Schiffchen wurde im staubfreien Glaskasten mit feingepulvertem Chlorid gefüllt, äußerlich mit einem faserfreien Seidentuch von anhaftendem Salz gereinigt und in das Quarzrohr des bottling apparatus eingeführt, über diesen dann der selbsthergestellte und geeichte elektrische Röhrenofen geschoben. Das Quarzrohr wurde mittels eines Flanschschliffes mit dem Glasteil des bottling apparatus verbunden, in welchem sich bereits Wägegias und Stopfen befanden.

Nachdem nun die Luft im Apparat durch Stickstoff verdrängt worden war, konnte die Trocknung im Chlorwasserstoff–Stickstoffstrom beginnen. War diese und das Schmelzen beendet, so wurde das Schiffchen in das Wägegias zurückgeschoben, dieses verschlossen, 2 Stunden neben der Wage im Exsiccator stehen gelassen und dann in bekannter Weise gewogen.

Ausführung der Analyse.

Das gewogene Platinschiffchen mit dem geschmolzenen Chlorid führten wir in einen 3 Liter fassenden Jena-Erlenmeyerkolben ein, der mit genau eingeschliffenem Stopfen versehen und mit ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter reinstem Wasser gefüllt war. Nachdem sich das Chlorid vollständig und klar gelöst hatte, was etwa $\frac{1}{2}$ Stunde beanspruchte, spülten wir das Platinschiffchen aus und fällten mit Silberlösung. Die beiden Verhältnisse: $\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$ und $\text{CeCl}_3:3\text{AgCl}$ wurden in der schon öfters beschriebenen Weise nephelometrisch und durch Wägung des gefällten Chlorsilbers bestimmt.

Resultate.

Verhältnis von $\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$.

Nr.	CeCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$	Atomgewicht
1	3,43507	4,51018	0,76163	140,122
2	2,39181	3,14058	0,76158	140,107
3	3,05998	4,01767	0,76163	140,123
4	4,17583	5,48247	0,76167	140,136
5	1,34828	1,77015	0,76168	140,138
6	2,04994	2,69147	0,76164	140,127
7	2,38287	3,12846	0,76168	140,138
8	2,57235	3,37733	0,76165	140,130
9	2,16635	2,84432	0,76164	140,127
	23,58248	30,96263	0,76164	140,127

Verhältnis von $\text{CeCl}_3:3\text{AgCl}$.

Nr.	CeCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{CeCl}_3:3\text{AgCl}$	Atomgewicht
1a	3,43507	5,99272	0,57321	140,114
2a	2,39181	4,17266	0,57321	140,116
3a	3,05998	5,33803	0,57324	140,130
4a	4,17583	7,28454	0,57325	140,131
5a	1,34828	2,35210	0,57322	140,122
6a	2,04994	3,57628	0,57320	140,113
7a	2,38287	4,15673	0,57326	140,135
8a	2,57235	4,48755	0,57322	140,120
9a	2,16635	3,77918	0,57323	140,126
	23,58248	41,13979	0,57323	140,123

Verhältnis $\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$: Die neun Bestimmungen des Verhältnisses $\text{CeCl}_3:3\text{Ag}$ ergaben als Mittel für das Atomgewicht des Cers den Wert $\text{Ce} = 140,127$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,007$.

Im ganzen verbrauchten 23,58248 g CeCl_3 zur Fällung des Chlorions 30,96263 g Silber, woraus wir das gesuchte Verhältnis $\text{CeCl}_3:3\text{Ag} = 0,76164$ und das Atomgewicht zu $\text{Ce} = 140,127$ berechnen.

Verhältnis $\text{CeCl}_3:3\text{AgCl}$. Aus den neun Bestimmungen des Verhältnisses $\text{CeCl}_3:3\text{AgCl}$ ergibt sich als Mittel das Atomgewicht des Cers zu $\text{Ce} = 140,123$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,007$.

Es gaben 23,58248 g CeCl_3 bei der Fällung mit Silberion 41,13979 g Silberchlorid und daraus das Verhältnis $\text{CeCl}_3:3\text{AgCl} = 0,57323$ sowie das Atomgewicht $\text{Ce} = 140,123$.

Als Gesamtmittel aller 18 Bestimmungen folgt für das Atomgewicht des Cers der Wert

$$\text{Ce} = 140,125 \pm 0,007.$$

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1 : 3,1
Maximale Abweichung der Einzelresultate	2,2 : 10000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung	0,64 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwerts	0,15 : 10000

Zusammenfassung.

Das derzeit gültige Atomgewicht des Ceriums $\text{Ce} = 140,2$ beruht auf den zahlreichen Analysen von BRAUNER. Die von diesem Forscher benützten verschiedenen Analysenmethoden haben das Gemeinsame, daß bei allen zur Bestimmung der betreffenden Verhältnisse geglühtes Cerdioxyd gewogen werden mußte. Falls die Wägung des Cerdioxyds, wie bisher ausnahmslos, in Luft und nicht im Vakuum vorgenommen wird, bringt diese Operation eine unvermeidbare Fehlerquelle in die Untersuchung, die durch Adsorption unbekannter Mengen Luft an dem pulverigen Oxyd bedingt wird und die Resultate der Analysen in weitgehendstem Maße fälscht. Die durch diese Adsorption verursachte Gewichtsvermehrung des Oxyds wird von BRAUNER als Funktion der Abkühlungsdauer des geglühenden Oxyds erkannt und er sucht diese Fehlerquelle dadurch möglichst auszuschalten, daß er das Oxyd jedesmal nach Ablauf von 30 Minuten nach beendetem Glühen wägt. Er kann so wohl zu relativ richtigen, daß heißt vergleichbaren Resultaten gelangen, die aber nicht den Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben können, da er bei seiner Arbeitsweise die Oberflächenadsorption nicht vermeiden kann. Er

Ver-
des
vom
des
ltnis
nen.
des
icht
vom
rion
gCl
om.
0,2
em
te-
se
es
m
re
er
te
se
n
ls
s-
n
a,
n
r
r

muß immer für sein Oxyd ein zu hohes Gewicht und damit für das Atomgewicht einen zu hohen Wert finden. Die Sulfat- und Oxalatmethoden sind aus diesem Grund in der Art der BRAUNER'schen Ausführung für genaue Atomgewichtsbestimmungen ungenügend und die mit ihrer Hilfe ermittelten Werte nicht vertrauenswürdig.

Es ist demgegenüber zu erwarten, daß in diesem, wie in vielen anderen ähnlichen Fällen, am zuverlässigsten die Halogenidanalyse arbeiten wird. Sobald ein absolut reines Cermaterial vorliegt, dessen Reinheit auf optischem und röntgenspektrographischem Wege festgestellt ist, handelt es sich lediglich um die Lösung des Problems, ein definiertes, vollkommen sauerstofffreies, geschmolzenes Certrichlorid zur Wägung zu bringen. Die Analyse dieses Chlorids kann, nach den üblichen Standardmethoden durchgeführt, keine Schwierigkeiten bereiten und müßte zu dem richtigen Atomgewichtswerte führen.

Ob nun ROBINSON's Verfahren, das in einer Umwandlung des Ceroxalats in Chlorid auf trockenem Wege durch Erhitzen des ersteren in einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd besteht, zu einem oxychloridfreien Certrichlorid geführt hat, bleibt zweifelhaft. Sein Atomgewichtswert, der dem unseren sehr nahe kommt, ist kein Beweis für die Reinheit seines Chlorids, da seine Arbeitsweise bei der Ausführung der Titration mit Silber eigentlich einen zu niederen Wert ergeben müßte, der nur durch einen Gehalt an Oxychlorid erhöht werden könnte.

Es wurde deshalb zur Gewinnung des reinen, wasserfreien Certrichlorids eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß das kristallisierte Chlorid durch Erhitzen im Salzsäurestrom entwässert und dann geschmolzen wird, ohne daß auch nur spurenweise Oxychloridbildung eintritt. Hierfür wird eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben.

Das gewogene Chlorid wird nach den Methoden der Harvardschule analysiert. Als Mittel von 18 ausgeführten Einzelbestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Ceriums der Wert

$$\text{Ce} = 140,125,$$

den wir als den zur Zeit wahrscheinlichsten ansehen, wenn für Silber und Chlor die Atomgewichte $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ angenommen werden.

München, *Chemisches Laboratoriums der bayerischen Akademie der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1928.

Zur Kenntnis der fundamentalen Atomgewichte. VII.**Über das Atomgewicht des Kaliums.****II. Mitteilung.****Analyse des Kaliumbromids.**

Von O. HÖNIGSCHMID und J. GOUBEAU.

Wie wir vor einem Jahre¹⁾ berichteten, ergab uns die Analyse verschiedener Proben reinsten Kaliumchlorids durch Bestimmung der Verhältnisse $KCl:Ag:AgCl$ für das Atomgewicht des Kaliums den Wert $K = 39,104$, der fast um eine Einheit der zweiten Dezimale, also um $0,035\%$ höher ist als der bisher allgemein gültige Wert $39,095$. Diese auffallende Abweichung, die etwa $\frac{1}{4000}$ beträgt, und weit über die Versuchsfehlergrenze hinausgeht, veranlaßte uns, wie schon früher angekündigt, die Ergebnisse der Chloridanalyse durch eine gleichartige Untersuchung des Bromids einer unabhängigen Prüfung zu unterziehen.

Eine Analyse des Kaliumbromids haben vor 20 Jahren RICHARDS und MUELLER²⁾ durch Bestimmung der Verhältnisse $KBr:Ag:AgBr$ ausgeführt. Das Ergebnis ihrer Untersuchung, $K = 39,095$, bestätigte vollkommen den von RICHARDS und STÄHLER bei der Analyse des Kaliumchlorids erhaltenen Wert, der auch seither Aufnahme in alle Atomgewichtstabellen gefunden hat.

Wir benutzten bei unserer Untersuchung die gleichen Methoden wie RICHARDS und MUELLER²⁾, und zwar sowohl zur Darstellung des Analysenmaterials, wie auch zur Durchführung der Analyse desselben. Trotzdem finden wir für die beiden gesuchten Verhältnisse etwas höhere Werte als die beiden amerikanischen Forscher und daher auch ein höheres Atomgewicht des Kaliums.

Es wurden zunächst zwei Proben reinsten Kaliumbromids hergestellt und nach den üblichen Methoden analysiert. Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen eindeutig den durch die Chloridanalyse ermittelten Atomgewichtswert.

¹⁾ HÖNIGSCHMID u. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 93.

²⁾ RICHARDS u. MUELLER, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 423.

Darstellung des Analysenmaterials.

Wir gewannen das reine Kaliumbromid durch Umsetzung reinsten Kaliumoxalats mit gereinigtem Brom.

Kaliumoxalat pro anal. „Merck“ wurde fünfmal in Platingefäßen aus reinstem Wasser unter Benutzung der Platinzentrifuge umkristallisiert. Vor der letzten Kristallisation wurde die Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert. Da sich bei einem Material, das mit Calciumoxalat verunreinigt war, gezeigt hatte, daß sich diese Verunreinigung in der schwerlöslichen Kopffraktion ansammelt, so wurde vorsichtshalber bei jeder Kristallisation eine kleine Kopffraktion verworfen. Das so gereinigte Material erwies sich bei der nephelometrischen Prüfung als vollkommen halogenfrei.

Brom. Das benötigte Brom wurde nach der von dem einen von uns¹⁾ schon öfter beschriebenen Methode gereinigt, so daß hier eine kurze Skizzierung des Arbeitsganges genügen wird.

Reinstes Brom pro anal. Kahlbaum wurde zur Entfernung von eventuell vorhandenem Chlor aus einer konzentrierten Lösung von Kaliumbromid abdestilliert, mit reinstem, halogenfreiem Kaliumoxalat zu Kaliumbromid umgesetzt, die wäßrige Lösung desselben unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen einer schwefelsauren Lösung von Permanganat zur Kristallisation eingedampft, wodurch vorhandenes Jod entfernt werden mußte, und das schließlich erhaltene kristallisierte Salz zur Zerstörung organischer Substanz geschmolzen.

Aus dem so vorbehandelten Kaliumbromid wurde durch Oxydation mit reinstem Bichromat in schwefelsaurer Lösung elementares Brom hergestellt, wobei die Menge des allmählich zugesetzten Oxydationsmittels so bemessen war, daß nur $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Kaliumbromids zersetzt werden konnten, das freigemachte Brom also nochmals aus einer Lösung von Kaliumbromid abdestilliert wurde.

Kaliumbromid. Zur Gewinnung des reinen Kaliumbromids wurde das reine Brom in die Lösung des durch Kristallisation gereinigten Kaliumoxalats destilliert, wobei sehr rasche Umsetzung unter Kohlensäureentwicklung erfolgte. Das Brom wurde in reichlichem Überschuß angewandt, so daß vollständige Umsetzung des Oxalats gewährleistet war, was noch durch exakte Prüfung des Reaktionsproduktes auf Oxalatgehalt erwiesen wurde. Durch Ein-

¹⁾ z. B. Hönigschmid u. Birkenbach, Ber. 54 (1921), 1885.

dampfen wurde die Lösung konzentriert und dabei gleichzeitig das überschüssige Brom ausgetrieben. Das erhaltene Kaliumbromid wurde noch zweimal aus reinstem Wasser umkristallisiert und im Exsiccator aufbewahrt.

Trocknen und Schmelzen des Kaliumbromids.

Das zu analysierende Kaliumbromid sollte im Stickstoffstrom getrocknet und geschmolzen werden. Vorversuche zeigten, daß das Kaliumbromid bei seiner Schmelztemperatur gegen Sauerstoff und Spuren von Wasser sehr empfindlich ist, derart, daß beim Schmelzen in einem nur unvollständig von Sauerstoff befreiten Stickstoff oder ohne vorherige vollkommene Trocknung des Salzes eine teilweise Zersetzung desselben erfolgte, was an der gegen Methylrot deutlich alkalischen Reaktion der Lösung des so geschmolzenen Bromids zu erkennen war. Die erste Schwierigkeit ließ sich leicht überwinden. Wir benutzten ursprünglich den handelsüblichen in Stahlflaschen verdichteten Stickstoff, der etwa 0,5% Sauerstoff enthält, und leiteten denselben über zwei lange auf 400° erhitzte Kupfernetzspiralen. Trotz dieser Behandlung blieben Spuren von Sauerstoff zurück, die genügten eine deutlich nachweisbare Zersetzung des Bromids herbeizuführen. Nach Feststellung dieser Fehlerquelle benutzten wir fortan nur solchen Stickstoff, der von vornherein weniger als 0,1% Sauerstoff enthielt und den wir dem besonderen Entgegenkommen der Gesellschaft für LINDE's Eismaschinen, A.-G. verdanken. Dieser schon sehr reine Stickstoff wurde natürlich ebenfalls über die erwähnten Kupferspiralen geleitet und erwies sich dann dem Kaliumbromid gegenüber als vollkommen reaktionslos.

Auf die Hydrolyse von Kaliumbromid durch Feuchtigkeit bei einer Temperatur von 300—400° hatte schon BALAREW¹⁾ hingewiesen. Diese Hydrolyse läßt sich in unserem Fall vermeiden, wenn man das im Exsiccator getrocknete Salz zunächst 5—6 Stunden im Stickstoffstrom auf 250° erhitzt, dann die Temperatur auf 500° steigert und durch weitere zwei Stunden konstant erhält. Das so getrocknete Salz wird durch rasche Steigerung der Temperatur geschmolzen und im Stickstoffstrom erstarren und abkühlen gelassen. Die Lösung des so geschmolzenen Salzes erwies sich als vollkommen neutral. In einzelnen Versuchen, bei welchen das Salz nur 4 Stunden

¹⁾ BALAREW, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 103.

lang auf 250° erhitzt wurde, zeigte die Lösung des geschmolzenen Salzes noch schwache alkalische Reaktion. In diesen Fällen wurde der Hydroxydgehalt durch Titration mit $\frac{1}{100}$ n-Säure ermittelt und in Rechnung gesetzt.

Zur Aufnahme des Bromids während des Trocknens und des Schmelzens diente ein Platinschiffchen, das mit einigen Querwänden versehen war, durch welche eine Deformation des Schiffchens während des Erstarrens der Schmelze verhütet werden sollte. In jenen Versuchen, bei welchen durch Sauerstoffgehalt des Stickstoffs oder durch Feuchtigkeitsgehalt des Bromids eine spurenweise Zersetzung desselben erfolgte, zeigte das Platinschiffchen eine deutliche Gewichtsabnahme, während im Laufe der definitiven Versuche, bei welchen durch die oben beschriebene Arbeitsweise eine Zersetzung des Salzes vollständig vermieden wurde, auch das Gewicht des Platinschiffchens vollkommen konstant blieb.

Zur Durchführung der Trocknung und der Schmelzoperation diente der schon oft beschriebene Quarz-Einfallapparat von RICHARDS und PARKER, der mit einem intensiv wirkenden Trockensystem für Luft und Stickstoff verbunden war. Beide Gase passierten unmittelbar vor Eintritt in den Apparat Röhren mit resublimiertem Phosphor-pentoxyd, so daß von dieser Seite jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen war.

Die Analyse des Bromids erfolgte nach der üblichen Methode durch Bestimmung der beiden Verhältnisse $KBr:Ag:AgBr$ unter Zuhilfenahme des Nephelometers.

Zur Ausführung der Wägungen, bei denen stets Gegengewichte Veranlassung fanden, benutzten wir eine Präzisionswage von KAISER und SIEVERS mit Mikroskopablesung, die auf 0,01 mg empfindlich war. Jede Wägung wurde für das Vakuum korrigiert, weshalb zur Bestimmung der Luftdichte jedesmal Druck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit an den entsprechenden Meßinstrumenten abgelesen wurden. Folgende spezifischen Gewichte der zu wägenden Substanzen fanden Verwendung:

	Spez. Gewicht
Messinggewichte	8,30
Kaliumbromid	2,24
Silber	10,49
Silberbromid	6,47

Die ausgeführten Analysen ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Verhältnis KBr : Ag.

Nr.	KBr. i. Vak.	Ag i. Vak.	KBr : Ag	At.-Gew. v. K.
1	6,43476	5,83244	1,103271	39,103
2	7,37102	6,68104	1,103274	39,105
3	4,70287	4,26274	1,103250	39,103
4	5,72267	5,18704	1,103263	39,104
5	5,05508	4,58197	1,103250	39,103
6	4,96244	4,49799	1,103257	39,103
7	5,60505	5,08032	1,103287	39,107
8	4,68275	4,24433	1,103295	39,108
9	6,37343	5,77696	1,103250	39,103
10	6,60947	5,99069	1,103290	39,107
	57,51954	52,13552	1,103270	39,1048 \pm 0,0018

Verhältnis KBr : AgBr.

Nr.	KBr i. Vak.	AgBr i. Vak.	KBr : AgBr	At.-Gew. v. K.
1a	6,43476	10,15286	0,633788	39,107
2a	7,37102	11,63067	0,633757	39,101
3a	4,70287	7,42057	0,633767	39,102
4a	5,72267	9,02972	0,633759	39,102
6a	4,96244	7,83013	0,633762	39,104
7a	5,60505	8,84400	0,633769	39,104
8a	4,68275	7,38862	0,633779	39,106
9a	6,37343	10,05611	0,633787	39,107
10a	6,60947	10,42840	0,633795	39,108
	52,46446	82,78108	0,633774	39,1042 \pm 0,0020

Als Gesamtmittel aller ausgeführten 19 Analysen des Kaliumbromids ergibt sich für das Atomgewicht des Kaliums der Wert $K = 39,104$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0020$, der vollkommen identisch ist mit dem bei der Analyse des Kaliumchlorids erhaltenen.

Es verbrauchten in 10 Bestimmungen 57,51954 g KBr zur Fällung des Bromions 52,13552 g Ag, woraus sich das Verhältnis KBr:Ag zu 1,103270 und das Atomgewicht zu $K = 39,105 \pm 0,0018$ berechnet.

Ferner gaben in 9 Bestimmungen 52,46446 g KBr bei der Fällung mit Silberion 82,78108 g AgBr, entsprechend dem Verhältnis KBr:AgBr = 0,633774 und dem Atomgewicht $K = 39,104 \pm 0,0020$.

Durch Kombination der beiden untersuchten Verhältnisse ergibt sich für das Verhältnis Ag:AgBr der Wert 0,574452, während HÖNIGSCHMID und ZINTL durch vollständige Synthese des Bromsilbers hierfür den Wert 0,574453 finden.

Zusammenfassung.

Das Atomgewicht des Kaliums bildete den Gegenstand einer Reihe moderner Untersuchungen, die im Laufe der letzten 25 Jahre ausgeführt worden sind und deren Ergebnisse wir in den folgenden Tabellen zusammengestellt haben.

I. Analyse des Kaliumchlorids.

	Verh. KCl : Ag	At.-Gew. d. K.	Verh. KCl : AgCl	At.-Gew. d. K.
RICHARDS u. ARCHIBALD ¹⁾	0,691145	39,104	0,520215	39,109
ARCHIBALD ²⁾	0,69114	39,103	0,52024	39,113
RICHARDS u. STÄHLER ³⁾	0,691073	39,096	0,520115	39,095
HÖNIGSCHMID u. GOUBEAU ⁴⁾	0,691147	39,104	0,520186	39,104

II. Analyse des Kaliumbromids.

	Verh. KBr : Ag	At.-Gew. d. K.	Verh. KBr : AgBr	At.-Gew. d. K.
RICHARDS u. MUELLER ⁵⁾	1,103190	39,096	0,633727	39,095
HÖNIGSCHMID u. GOUBEAU	1,103270	39,105	0,633774	39,104

Unsere Analysen des Kaliumchlorids und -bromids führen übereinstimmend zu dem Werte $K = 39,104$, während RICHARDS mit seinen Mitarbeitern STÄHLER und MUELLER auf dem gleichen Wege zu dem Atomgewichte $K = 39,095$ gelangt. Einen Grund für diese Abweichung können wir nicht angeben. Wir müssen uns mit der Konstatierung der Tatsache begnügen, daß wir bei Anwendung der zuverlässigsten Methoden zur Darstellung und Analyse der beiden Salze stets den höheren Wert erhielten, und zwar bei bester Übereinstimmung der Einzelwerte, obwohl wir sieben verschiedene Proben von Kaliumchlorid bzw. -bromid analysierten. Im ganzen führten wir 49 Einzelbestimmungen aus, deren Resultate zwischen den Grenzen 39,101 und 39,108 liegen, so daß die mittlere Abweichung von dem ermittelten Mittelwerte 39,104 nur $\pm 0,0014$ beträgt.

Unser Wert wird auch noch gestützt durch das Ergebnis einer Untersuchung von ZINTL und GOUBEAU ⁶⁾, die im Münchner Atomgewichtslaboratorium ausgeführt wurde und die Bestimmung des Verhältnisses $KNO_3 : KCl$ zum Zwecke hatte. Aus diesem Verhältnis

¹⁾ RICHARDS u. ARCHIBALD, Z. anorg. Chem. **34** (1903), 353.

²⁾ ARCHIBALD, Trans. Roy. Soc. Can. (2), **10** III (1904), 47.

³⁾ RICHARDS u. STÄHLER, Journ. Am. chem. Soc. **29** (1907), 623.

⁴⁾ HÖNIGSCHMID u. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 93.

⁵⁾ RICHARDS u. MUELLER, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 403.

⁶⁾ ZINTL u. GOUBEAU, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 302.

läßt sich durch Kombination mit den anderweitig bestimmten Verhältnissen KCl:Ag und AgCl:Ag das Atomgewicht des Kaliums neben den Atomgewichten von Silber und Chlor berechnen, wobei als Bezugselement nur der Stickstoff mit dem At.-Gew. $\text{N} = 14,008$ Verwendung findet. Diese Untersuchung ergibt für: $\text{K} = 39,104$, $\text{Ag} = 107,879$ und $\text{Cl} = 35,456$. Allerdings wird hier für das zur Berechnung benötigte Verhältnis KCl:Ag der von uns bestimmte Wert $0,691147$ verwendet, während sich mit dem Verhältniswert von RICHARDS und STÄHLER $0,691073$ das Atomgewicht des Kaliums zu $\text{K} = 39,098$ ergeben würde, dabei aber auch für Silber der wenig wahrscheinliche und ganz aus der Reihe fallende Wert $\text{Ag} = 107,884$.

Wir glauben aus den angeführten Gründen berechtigt zu sein, bis auf weiteres den Wert $\text{K} = 39,104$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Kaliums anzusehen.

München, Chemisches Laboratorium der bayer. Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1923.

Über die Konstitution von Natriumplumbat.

Von A. SIMON.

Mit einer Figur im Text.

Bei Untersuchungen an Bleidioxidhydraten, über die in Kürze berichtet werden wird, kam ein Alkalisalz der Bleisäure als Ausgangsmaterial in Frage, und zwar wählte ich das Natriumsalz, da dieses nach den Literaturangaben sehr rein darzustellen war. Dieses Salz wurde zuerst von FREMY¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Bleidioxid mit einem Überschuß von Alkalihydroxyd in Form kleiner rhomboedrischer Blättchen hergestellt. FREMY gab ihm auf Grund der Analyse die Formel: $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, die von O. SEIDEL²⁾ bestätigt wurde. HÖHNEL³⁾ synthetisierte einige Jahre später durch Schmelzen von wässrigem Bleioxid mit Natriumperoxyd ein Salz, dem er auf Grund der Analyse die Formel: $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gab. Jedoch war nach seinen Befunden das Natriumoxyd dem Bleidioxid nicht äquivalent. ZOCHER⁴⁾ fand eine ähnliche Differenz bei einem durch Eintragen von frisch hergestelltem Bleidioxid in hochkonzentrierte, siedende Natronlauge gewonnenen Präparat, dessen Molekularquotient $\text{Na}_2\text{O}:\text{PbO}_2$ stets größer als 1 war. Auf Grund von mikroskopischen Beobachtungen leitet er ab, daß es sich bei dem HÖHNELschen, wie auch seinem Präparat, um das Salz $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ handelt. Wegen des Isomorphismus mit den komplexen Hydroxosalzen $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ und $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ erteilt er ihm aber die Konstitutionsformel: $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$. Dasselbe fanden BELLUCCI und PARRAVANO⁵⁾, die das Kalium- und Natriumplumbat durch eine modifizierte FREMY'sche Darstellungsmethode bereiteten. Wie ZOCHER, so kommen auch sie auf Grund von mikroskopischen Befunden zu dem Ergebnis, daß das Kaliumplumbat, und aus Analogieschlüssen

¹⁾ FREMY, Ann. chim. phys. (3) 12 (1844), 488.

²⁾ O. SEIDEL, Journ. prakt. Chem. 202 200; er analysierte nur das Kalisalz und schloß, wegen der Ähnlichkeit der Kristalle, beim Natriumplumbat auf dieselbe Formel.

³⁾ HÖHNEL, Ar. 232 (1859), 233.

⁴⁾ ZOCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 58.

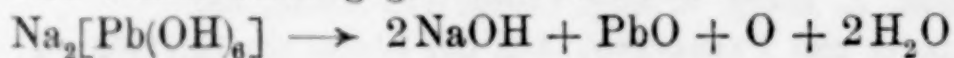
⁵⁾ BELLUCCI und PARRAVANO, Atti dei Lincei (5) 14 (1905), I, 381; Gazz. chim. ital. 35 (1905), II, 500; Z. anorg. Chem. 50 (1906), 111.

auch das Natriumplumbat, als das Salz der Hexahydroxobleisäure aufzufassen ist; vor allem wegen der Isomorphie mit den Salzen der entsprechenden Zinn- und Platinsäuren. Sie liefern aber auch insofern einen chemischen Beweis für die Komplexformel, als es ihnen nicht gelingt, dem Kaliumplumbat das Wasser zu entziehen, ohne daß Zersetzung eintritt. Sie geben an, daß $K_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ beim Erhitzen in einem indifferenten Gas bis 200° beständig ist, daß das Salz oberhalb dieser Temperatur zwar Wasser verliert, zugleich aber „seine Molekel zugrunde geht unter Abscheidung von Kali und PbO_2 , welches nachher in PbO übergeht“.

Trotzdem sie beim Glühen, in Übereinstimmung mit FREMY, einen Wasserverlust von 13,65—14,26% feststellen, der auch etwa dem berechneten Wert für $3H_2O$ entspricht, können sie im Rückstand mit Salpetersäure kein Blei(IV)oxyd, sondern nur noch gelbes Bleioxyd feststellen. Ebenso gibt auch der Rückstand an Alkohol Alkalihydroxyd ab, was dafür spricht, daß es sich bei diesem um ein Gemisch von Bleioxyd und Kaliumhydroxyd handelt, und das Plumbat beim Erhitzen zerfallen ist. GRUBE¹⁾, der sich sehr eingehend vor allem mit der Darstellung der Alkaliplumbate beschäftigt hat, kommt entgegen den Ansichten von ZOCHER, BELLUCCI und PARRAVANO zu dem Ergebnis, daß man dem Natriumplumbat 3 Mole Wasser ohne Zersetzung entziehen kann. Bei seinen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch rasches Erhitzen auf 250° bis 300° vorgenommenen Entwässerungsversuchen gelang es ihm, bei verschiedenen Proben 15,46%, 15,03%, 14,93% und 15,38% (für $3H_2O$ berechnet 15,21%) Wasser in Freiheit zu setzen, und nachher wasserfreies Natriumplumbat zu isolieren, welches sowohl mit angesäuertem Wasser reichlich Blei(4)oxyd abschied, wie auch an Alkohol kein Ätznatron abgab. Das würde aber die Formel $Na_2PbO_3 \cdot 3H_2O$ bestätigen.

Nun war für die eingangs erwähnten Versuche die Kenntnis der Konstitution dieses Salzes Vorbedingung, denn es sollte das kristallisierte Natriumplumbat mit Säure in völliger Abwesenheit von Wasser zersetzt werden. Dazu war aber nötig, das wasserfreie Salz herstellen zu können.

Handelte es sich nun beim Natriumplumbat um das Salz der Hexahydroxobleisäure, dann mußte die Entwässerung nach dem von BELLUCCI und PARRAVANO gegebenen Schema:



¹⁾ GRUBE, Z. Elektrochem. 28 (1922), 273 ff.

gehen, und neben Wasser auch Sauerstoff in der Gasphase auftreten, und die insgesamt abgegebene Wassermenge 2 Mole betragen. Nach der GRUBE'schen Auffassung war dagegen nur die Abgabe von 3 Molen Wasser und die Isolierung des wasserfreien Natriumplumbats gemäß der Gleichung:



zu erwarten. Die Entscheidung darüber war nun leicht durch einen isobaren Abbau der Substanz im Tensimeter herbeizuführen. Dadurch, daß das in Freiheit gesetzte Wasser stets durch Phosphor-pentoxyd absorbiert¹⁾ wurde, konnte zugleich in jedem Stadium des Abbaus entschieden werden, ob auch Sauerstoff als Zersetzungsprodukt in der Gasphase mit auftrat. Weiterhin war durch die Gewichtszunahme des Phosphor-pentoxydröhrchens die erste und durch die Gewichtsabnahme des Reaktionskölbchens die zweite Kontrolle zur volumetrischen Bestimmung des Wassers gegeben.

Zu erwähnen ist noch, daß die gesamten Darstellungsmethoden des Natriumplumbats überprüft wurden, das reinste Präparat aber und in bester Ausbeute nach dem GRUBE'schen elektrochemischen Verfahren mit Gleichstrom zu erhalten war.²⁾ Eine schon von GRUBE beschriebene Komplikation liegt bei diesem Verfahren darin, daß man zur Bereitung der als Elektrolysierflüssigkeit dienenden Natriumplumbitlösung in der Dosierung des zur Natronlauge zugesetzten Bleihydroxyds außerordentlich vorsichtig sein muß, da sich sonst das letztere in Form von glänzend gelbgrünen Kristallen von wasserfreiem Bleioxyd wieder ausscheidet, und man auch bei vorsichtigstem Arbeiten kaum mehr als 0,1-molare Lösungen erhalten kann. Diese Schwierigkeit läßt sich aber leicht umgehen, wenn man das Bleihydroxyd in Form eines mit Wasser feinverriebenen Breies in die Lauge einträgt. Man kann dann auch auf einmal größere Mengen Bleihydroxyd zusetzen und erreicht höher konzentrierte Lösungen bis 0,3-molar und mehr, wodurch dann auch die Ausbeute an Plumbat wesentlich erhöht wird. Die Analysen des elektrochemisch hergestellten Plumbats hatten folgendes Ergebnis:

¹⁾ A. SIMON und TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 191; Kolloid-Ztschr. 36 (1925), 65. A. SIMON und E. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 143.

²⁾ Ausführliche Versuche und Analysen darüber finden sich bei A. SIMON, Habilitationsschrift, Stuttgart 1927.

Einwage	Na ₂ O gef.	in % ber.	PbO ₂ gef.	in % ber.	Rest Wasser gef.	in % ber.
0,2940	17,84	17,46	67,21	67,33	14,95	15,21
0,6395	17,56		67,30		15,14	
1,8725	17,63		67,19		15,18	
0,9054	17,52		67,08		15,40	

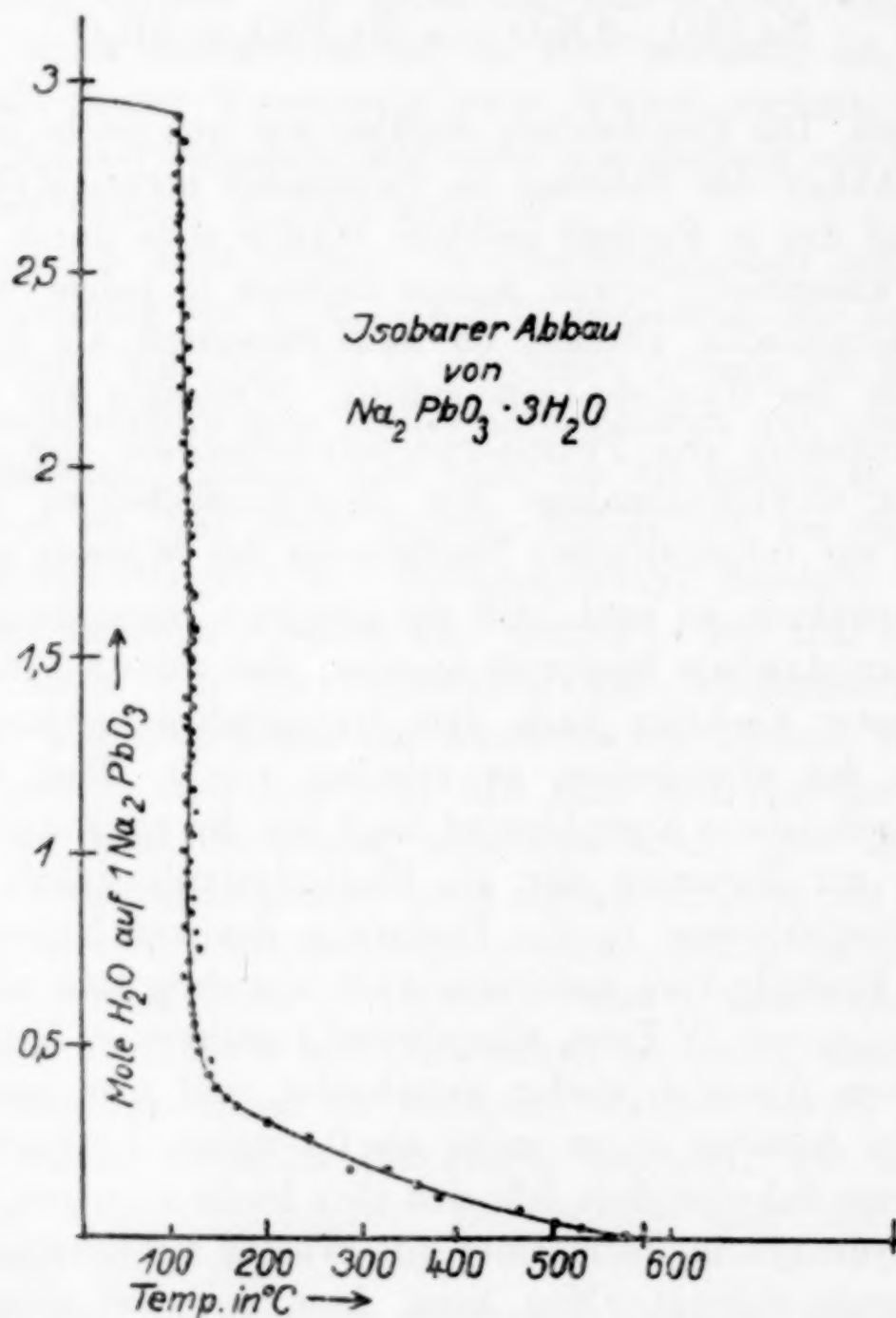


Fig. 1.

Der isobare Abbau wurde bei 10 mm Hg Vergleichsdruck durchgeführt. Die Kinetik der Einstellung war meist so, daß nach der Wasserabsorption sofort wieder ein Druck von etwa 6 mm auftrat, der nach Verlauf von 8—10 Tagen auf 10 bis 11 mm stieg, um dann bis auf Zunahme von $\frac{1}{10}$ mm auch im Verlauf von Wochen konstant zu bleiben.

Die Ergebnisse des isobaren Abbaues, die in Fig. 1 graphisch veranschaulicht sind, bestätigen nun durchaus die GRUBE'schen Be-

funde. Der Verlauf der Abbaukurve zeigt deutlich, daß sämtliche 3 Mole Wasser im Natriumplumbat mit der gleichen Affinität gebunden sind, denn sie lassen sich isotherm bei 110° bei einem Vergleichsdruck von 10 mm Quecksilber herausnehmen. Von irgend-einer Diskontinuität bei einem Gehalt von 2 Molen Wasser kann im Diagramm keine Rede sein. Weiterhin ist von einer Abgabe von Sauerstoff nichts zu bemerken, denn die freiwerdende Dampfphase ist mit Phosphorpentoxyd stets quantitativ zu absorbieren gewesen. Dem Natriumplumbat kommt die Formel $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu. Das Salz leitet sich also von der Metableisäure ab. Das Wasser ist als Kristallwasser gebunden. Das starke Abbiegen der Kurve unterhalb eines Wassergehaltes von 0,5 Molen dürfte auf dieselben Kräfte zurückzuführen sein, wie sie von SIMON und SCHMIDT¹⁾ bei den Chromoxyden, von SIMON und THALER²⁾ bei den Arsenpentoxydhydraten, von LINK und JUNG³⁾ bei dem System $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ und von HÜTTIG⁴⁾ beim Pyrit, Wolframsäure usw. beobachtet worden sind.

Nach der Analyse, die zu gleicher Zeit mit der Einwage zum Abbau durchgeführt wurde, enthielt das Salz vor dem Abbau 15,14% Wasser (als Restwasser bestimmt). Die Zunahme des Phosphorpentoxydröhrchens nach dem Abbau entspricht in guter Übereinstimmung mit dem volumetrischen Wert $14,94\% = 2,95$ Molen Wasser, was mit dem durch Analyse vorher Festgestellten ebenfalls gut übereinstimmt. Die entwässerte Substanz sieht heiß braun aus, wird beim Erkalten immer heller, und nimmt schließlich eine gelbgrünstichige Farbe an.

Zur weiteren Erhärtung dieser Ergebnisse wurde die Substanz so, wie sie aus dem Abbau kam (in kleinen Knöllchen), mit Alkohol im Exsiccator etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter häufigem Umrühren stehen gelassen (die Knöllchen hatte man unter Alkohol mit einem Glasstab zerstoßen). Danach wurde ein Teil des Alkohols abgegossen und mit Phenolphthaleïn versetzt. Es trat ein kaum wahrnehmbar rötlicher Farbton auf. Gegen Alkohol wird also kaum Natriumhydroxyd abgegeben, ein weiterer Beweis für die aus dem Abbau gewonnenen Ergebnisse.

¹⁾ A. SIMON und Th. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 191.

²⁾ A. SIMON und E. THALER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 143.

³⁾ LINK und JUNG, Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 407 und H. JUNG, l. c. 143 (1925), 231.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG und LÜRMANN, Z. angew. Chem. 39 (1926), 759; Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 44.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 177.

Mit Wasser in der Hitze behandelt, hydrolysierte die Substanz unter Abscheidung von Bleidioxyd. Wenn auch nach allem kein Zweifel mehr darüber bestand, daß es sich in der nach dem Abbau vorliegenden Substanz um wasserfreies Natriummetaplumbat handelte, so wurde doch noch eine Analyse des Rückstandes durchgeführt, die einen Gehalt von 78,74% PbO_2 gegenüber 79,42% berechnet ergab.

Da die Substanz beim Abbau ferner auf 600° erhitzt wurde, so folgt, daß sie auch mindestens bis 600° thermisch beständig ist. Wie ich in einer in Kürze erscheinenden Abhandlung zeigen werde, reagieren die Oxyde des Bleies bei dieser Temperatur schon erheblich mit dem Gefäßmaterial. Da hier keinerlei Reaktion wahrzunehmen war, konnten auch schon deshalb keine ins Gewicht fallenden Mengen oxydischen Bleies beim Abbau gebildet sein.

Da die Grenze der thermischen Beständigkeit des Salzes interessierte, andererseits das beim Abbau verwandte Glasgerät bei 600° infolge Weichwerdens durch den äußeren Atmosphärendruck eingebault worden war, so wurde ein zweiter Abbau zur Kontrolle in einem Quarzrohr bei 15 mm Quecksilberdruck durchgeführt. Da dieser Abbau durchaus die Befunde des ersten bestätigt, ist auf die Wiedergabe der Tabelle und Figur aus Raumersparnis verzichtet worden.¹⁾ Er zeigt, wie hartnäckig die letzten Reste Wasser festgehalten werden, denn auch oberhalb 600° findet noch eine geringe Abgabe von Wasser statt. Daraus folgt, daß man bei Abbau 1 die Kurve eigentlich, wie aus der Analyse gefunden, von 3 Molen Wasser abzeichnen müßte, denn die Substanz wird bei 600° noch etwas Wasser enthalten. Andererseits ergibt sich aber eine sehr hohe Wärmebeständigkeit des Natriumplumbats, denn erst bei 750° werden zwei von den eingestellten 15 mm Druck durch Phosphor-pentoxyd nicht mehr absorbiert. Hier dürfte die Zersetzung beginnen. Bis 800° stellen sich nochmals 15 mm ein, von denen aber nur noch einer von Phosphor-pentoxyd aufgenommen wird. Bei dieser Temperatur schmilzt auch ein Teil der Verbindung unter gleichzeitiger Reaktion mit dem Quarzrohr. Es sieht aus, als ob sich die Substanz in zwei Phasen, eine feste braune und eine hellgelbliche, flüssige trennte. Die hellgelbliche kriecht im Röhrchen unter Reaktion nach oben, während sich ein Teil des festen braunen Rückstandes hellrot färbt. Es dürfte sich also um einen Zerfall in

¹⁾ Tabelle und Figur finden sich bei A. SIMON, Habilitationsschrift, Stuttgart 1927.

Natriumoxyd und Bleidioxyd handeln. Die Natronlauge, die durch etwas Plumbat gelblich gefärbt ist, reagiert unter Schmelzen mit dem Quarzrohr, während sich das nun freigewordene Blei(4)oxyd weit über seine Zersetzungstemperatur erhitzt, rasch in Mennige oder, da auch deren Existenzgebiet überschritten, in rotes Bleioxyd unter Abgabe von Sauerstoff umsetzt. Läßt man jetzt erkalten, so ist die Substanz, die nicht an der Gefäßwand haftet, und herausgeschüttet werden kann, dunkelgelbgrün. Beim Liegen an der Luft (mehrere Wochen) nimmt sie Bleisuperoxydfarbe an. Ebenso zersetzt sich das dunkelgelbgrüne Pulver, welches auf 800° erhitzt war, mit heißem Wasser unter Abscheidung von Bleisuperoxyd.

Es ergibt sich also, daß das Natriumplumbat bei 750° in Natriumoxyd und Blei(4)oxyd zerfällt, wobei letzteres schnell in rotes Bleioxyd übergeht.

Wasserfrei ist es gegen Luft wesentlich unempfindlicher als das $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es ist thermisch beständiger als sämtliche Oxyde des Bleies, mit Ausnahme des PbO .

Unter dem Mikroskop ist außer der Farbvertiefung keine Veränderung des abgebauten Salzes gegenüber dem wasserhaltigen festzustellen. Beide zeigen im polarisierten Licht keine Doppelbrechung, sind aber auch nicht durchsichtig.

Röntgenaufnahmen der Natriumplumbate. ($\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Na_2PbO_3).

Beide Präparate wurden 1 Stunde lang mit Kupferstrahlung belichtet.¹⁾ Entsprechend dieser nur kurzen Belichtungszeit sind die Linien auf den Originalfilmen verhältnismäßig schwach. Immerhin läßt sich so viel herauslesen, daß die Lage der Hauptlinien auf beiden Filmen dieselbe, aber völlig verschieden von der des PbO_2 und PbO ist. Die stärkeren Interferenzen des entwässerten Salzes sind darauf zurückzuführen, daß die Einzelkriställchen beim Erhitzen sehr gewachsen sind. (Aus Raumangel muß leider auf Wiedergabe der Röntgenogramme verzichtet werden.) So bestätigen also auch die Röntgenaufnahmen die Konstitution des Natriumplumbats als $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Der Vorstand des Röntgenlaboratoriums, Herr Prof. Dr. GLOCKER, war so liebenswürdig, dem Verfasser von dem Natriumplumbat mit 3 Molen Wasser und dem entwässerten Produkt Debyebilder aufnehmen zu lassen, wofür ich ihm auch hier, ebenso wie Herrn Dr. DEHLINGER, der die Aufnahmen machte und auswertete, meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule, den 17. August 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1928.

Entropie und Schwingungszahl von Elementen.

Von W. HERZ.

Nachdem ich vor kurzem gezeigt habe¹⁾, daß die nach der LATIMER'schen Formel²⁾ berechneten Entropien von Salzen den Quadratwurzeln aus ihren Schwingungszahlen umgekehrt proportional sind, habe ich die entsprechenden Betrachtungen auch auf die festen Elemente selbst übertragen. Dabei konnten nach den Voraussetzungen der LATIMER'schen Formel alle Elemente berücksichtigt werden, für welche das DULONG-PETIT'sche Gesetz in der einfachsten Form als brauchbar angesehen werden kann. Die im nachfolgenden angegebenen Entropiewerte sind zum Teil meiner anfangs erwähnten Abhandlung entnommen und zum anderen Teil von mir neu berechnet worden; ebenso stammen die Schwingungszahlen der verschiedenen Elemente sowohl aus einer früheren Arbeit von mir³⁾ als auch aus neuen Ermittlungen, die ich nach den besten Angaben über Schmelzpunkte und Dichten mit Hilfe der LINDEMANN'schen Formel vorgenommen habe.

Ich beginne mit den Alkalimetallen. Unter S stehen die Entropien (bei 25°) und unter ν die Schwingungszahlen:

	S	ν	$\sqrt{\nu}$	$S \cdot \sqrt{\nu}$
Li	4,83	$9,65 \cdot 10^{12}$	$3,11 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^7$
Na	8,41	3,92	1,98	1,67
K	9,99	2,30	1,52	1,52
Rb	12,32	1,40	1,18	1,45
Cs	13,63	0,94	0,97	1,32

Wie auch bei den Haloiden steigen die Entropien der Elemente mit steigender Ordnungszahl, und ihre Schwingungszahlen fallen in derselben Reihenfolge. Die Vermehrung der Entropien ist aber erheblich geringer (etwa im Verhältnis von 1:3) als die Verminderung der Schwingungszahlen (etwa 1:10); doch zeigt sich, daß

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 245.

²⁾ W. L. LATIMER, Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1921), 818.

³⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 221.

die Entropien fast genau umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Schwingungszahlen sind, denn die Produkte beider Größen sind ziemlich konstant.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Erdalkalimetallen:

	S	ν	$\sqrt{\nu}$	$S \cdot \sqrt{\nu}$
Be	5,62	$21,61 \cdot 10^{12}$	$4,65 \cdot 10^6$	$2,61 \cdot 10^7$
Mg	8,57	7,16	2,68	2,30
Ca	10,06	4,91	2,22	2,23
Sr	12,39	3,03	1,74	2,16
Ba	13,73	2,38	1,54	2,11

Wie vorher entspricht dem geringeren Steigen der Entropien ein stärkeres Sinken der Schwingungszahlen, und deutlich — besonders wenn man von dem Wert für Beryllium absieht (das erste Glied einer Gruppe fällt ja häufig etwas heraus) — tritt die Ähnlichkeit der Produkte $S \cdot \sqrt{\nu}$ in die Erscheinung.

In der 3. Gruppe des periodischen Systems muß das Bor als Ausnahme des DULONG-PETIT'schen Gesetzes fortbleiben.

	S	ν	$\sqrt{\nu}$	$S \cdot \sqrt{\nu}$
Al	8,88	$7,65 \cdot 10^{12}$	$2,77 \cdot 10^6$	$2,46 \cdot 10^7$
Ga	11,71	2,56	1,60	1,87
In	13,20	2,15	1,47	1,94
Tl	14,92	1,82	1,35	2,01

Auch hier zeigen die Produkte $S \cdot \sqrt{\nu}$ keine erheblichen Abweichungen, und ebenso ist es in den anderen Gruppen des periodischen Systems.

	S	ν	$\sqrt{\nu}$	$S \cdot \sqrt{\nu}$
Si	8,99	$8,47 \cdot 10^{12}$	$3,08 \cdot 10^6$	$2,77 \cdot 10^7$
Ge	11,83	4,85	2,20	2,60
Sn	13,30	2,28	1,51	2,01
Pb	14,96	1,81	1,35	2,02
—				
As	11,92	4,53	2,13	2,33
Sb	13,37	2,90	1,70	2,27
Bi	14,98	1,63	1,28	1,92
—				
S	9,40	3,88	1,97	1,85
Se	12,09	2,74	1,66	2,01
Te	13,54	2,45	1,57	2,13
—				
Cl	9,70	2,44	1,56	1,51
Br	12,12	1,91	1,38	1,64
J	13,50	1,66	1,29	1,74
—				

	S	ν	$\sqrt{\nu}$	$S \cdot \sqrt{\nu}$
Fe	11,05	$8,25 \cdot 10^{12}$	$2,87 \cdot 10^6$	$3,17 \cdot 10^7$
Co	11,21	8,12	2,85	3,19
Ni	11,20	8,07	2,84	3,18
Ru	12,84	6,47	2,54	3,26
Rh	12,87	6,44	2,54	3,27
Pd	12,98	5,52	2,35	3,05
Os	14,71	5,23	2,29	3,37
Ir	14,75	5,03	2,24	3,30
Pt	14,78	4,34	2,08	3,07

Das gleiche Verhalten finden wir in den Nebenreihen wieder:

Cu	11,44	$6,72 \cdot 10^{12}$	$2,59 \cdot 10^6$	$2,96 \cdot 10^7$
Ag	13,01	4,36	2,09	2,72
Au	14,81	3,36	1,83	2,71
—				
Zn	11,52	4,36	2,09	2,41
Cd	13,13	2,74	1,66	2,18
Hg	14,86	1,26	1,12	1,67

Das Quecksilber mit seinen von den anderen analogen Metallen abweichenden Eigenschaften gibt einen auffallend niedrigen Wert.

Ti	10,60	$8,34 \cdot 10^{12}$	$2,89 \cdot 10^6$	$3,06 \cdot 10^7$
Zr	12,54	5,67	2,38	2,98
—				
V	10,78	8,37	2,89	3,12
Nb	12,59	7,02	2,65	3,34
Ta	14,56	5,19	2,28	3,32
—				
Cr	10,85	2,79	1,67	1,81
Mo	12,66	7,27	2,70	3,42
W	14,60	5,87	2,42	3,53
U	15,37	3,13	1,77	2,72
—				
Mn	11,00	7,51	2,74	3,01

Nur beim Chrom ist das Produkt im Verhältnis zu seinen Homologen zu klein.

Abschließend läßt sich also sagen, daß die Entropien der Elemente innerhalb jeder Gruppe des periodischen Systems mit wachsendem Atomgewicht steigen und die Schwingungszahlen in derselben Reihenfolge abnehmen und zwar in dem Maße, daß die Produkte aus Entropiewert bei 25° C und der Quadratwurzel der Schwingungszahl — abgesehen von einzelnen Ausnahmen — zunächst innerhalb jeder Gruppe ziemlich konstant ausfallen. Darüber hinaus gilt, daß auch beim Vergleich der Elemente verschiedener Gruppen die Annäherung an ein konstantes Produkt für die Mehrzahl recht gut erfüllt ist.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 9. Okt. 1928

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1928.

Über katalytische Effekte in konzentriertem Salzmilieu.

(Nach Versuchen mit Permanganat.)

Von M. BOBTESKY und D. KAPLAN.

I. Einleitung.

In einer früheren Arbeit, die die Entfärbungsgeschwindigkeit von Permanganat in Gegenwart geringer Mengen von Lösungsgenossen betrifft¹⁾, haben wir feststellen können, daß wir in der Messung der Entfärbungsgeschwindigkeit verdünnter KMnO_4 -Lösung in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung eine Methode haben, die mindestens um das Hundertfache an Empfindlichkeit die der analytischen Chemie übertrifft. Diese Methode gibt uns die Möglichkeit, eine ganze Reihe von Ionen, wie z. B. Fe^{+++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Ag^+ , Pb^{++} , Hg^{++} , As^{+++} , Br^- , J^- , S^{--} , SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, CNS^- , NO_2^- u. a. in extremer Verdünnung quantitativ zu messen. Zur Untersuchung ist nur ein halbes cm^3 der Lösung, die dann mit 30 cm^3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung vermengt wird, notwendig. In der erhaltenen Lösung ist also das zu untersuchende Ion in einer 60 mal verdünnten Konzentration vorhanden als in der weiter unten angeführten.

Die unteren Konzentrationsgrenzen dieses halben cm^3 sind nach unseren Feststellungen folgende:

J^-	bis etwa	$\frac{1}{20000}$	n.	Fe^{++}	bis etwa	$\frac{1}{1000}$	n.
CNS^-	" "	$\frac{1}{10000}$	n.	S^{--}	" "	$\frac{1}{1000}$	n.
$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	" "	$\frac{1}{10000}$	n.	Ag^+	" "	$\frac{1}{200}$	n.
As^{+++}	" "	$\frac{1}{2000}$	n.	Fe^{+++}	" "	$\frac{1}{200}$	n.
Mn^{++}	" "	$\frac{1}{1500}$	n.	NO_2^-	" "	$\frac{1}{300}$	n.
SO_3^{--}	" "	$\frac{1}{1000}$	n.	Br^-	" "	$\frac{1}{100}$	n.

und andere.

Diese Körper fungieren bei der Permanganatentfärbung als Induktoren.

In dieser Arbeit soll diese Meßmethode Verwendung finden, um den Effekt ganz geringer Mengen dieser Beschleuniger, die kaum mehr nachweisbar, geschweige denn quantitativ meßbar sind, in konzen-

¹⁾ M. BOBTESKY u. D. KAPLAN, Über die Entfärbungsgeschwindigkeit von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure und ihre Beeinflussung durch Lösungsgenossen, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 196.

Tabelle 1.

15 cm ³ Salzlösung 2,5 n.	1/2 cm ³ Ind.			
	Fe ^{III} NH ₄ (SO ₄) ₂ 1/20 n.	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/2000 n.	KRh 1/2000 n.	MnSO ₄ 1/200 n.
K ₂ SO ₄	{ 3300, 1130, 1090 + 1,98	3300, 570, 530 + 2,05	3300, 525, 580 + 1,72	3300, 240, 200 + 1,1
Na ₂ SO ₄	{ 2160, 1130, 870 + 1,62	2160, 570, 385 + 1,85	2160, 525, 390 + 1,68	2160, 240, 200 + 1,1
(NH ₄) ₂ SO ₄	{ 2220, 1130, 1060 + 1,36	2220, 570, 505 + 1,45	2220, 525, 540 + 1,25	2220, 240, 200 + 1,1
MgSO ₄	{ 1650, 1130, 820 + 1,31	1650, 570, 375 + 1,45	1650, 525, 405 + 1,23	1650, 240, 200 + 1,1
NH ₄ Cl	{ 600, 1130, 290 + 1,35	600, 570, 185 + 1,07	600, 525, 250 - 1,37	600, 240, 200 - 1,3
NaCl	{ 960, 1130, 560 + 1,12	960, 570, 325 - 1,03	960, 525, 390 - 1,34	960, 240, 200 - 1,3
KCl	{ 600, 1130, 335 + 1,17	600, 570, 280 - 1,42	600, 525, 315 - 1,74	600, 240, 200 - 2,4
MgCl ₂	{ 370, 1130, 215 + 2,12	370, 570, 150 - 1,24	370, 525, 170 - 1,51	370, 240, 200 - 2,3
AlCl ₃	{ 145, 1130, 70 - 1,35	145, 570, 50 - 1,05	145, 525, 40 + 1,1	145, 240, 200 - 4,3
KNO ₃	{ 2220, 1130, 1200 + 1,21	2220, 570, 700 + 1,04	2220, 525, 620 + 1,08	2220, 240, 200 - 1,1
NH ₄ NO ₃	{ 840, 1130, 460 + 1,19	840, 570, 255 + 1,08	840, 525, 10 → ∞	840, 240, 200 - 1,8
NaNO ₃	{ 1740, 1130, 1050 + 1,08	1740, 570, 520 + 1,1	1740, 525, 470 + 1,12	1740, 240, 200 - 1,1

trierteren Salzlösungen zu messen. Die Bedeutung, die dieser Frage zukommt, wird einleuchten, wenn man bedenkt, daß die Herstellung absolut chemisch reiner anorganischer Salze mit den größten Schwierigkeiten verbunden ist und daß unsere Reagenzien oft geringe Mengen der früher erwähnten Ionen als Verunreinigungen enthalten. Unter Umständen wird man in der Lage sein, gewisse Eigenschaften, die den Salzen zugeschrieben werden, auf die Effekte dieser Verunreinigungen zurückzuführen.

2. Methodisches.

Die Apparatur wie die Arbeitsweise war dieselbe wie in einer früheren Arbeit.¹⁾ Die Zusammensetzung der einzelnen Versuche war die folgende: Zu 15 cm³ einer Lösung von H₂C₂O₄/H₂SO₄, die

¹⁾ M. BOBTESKY u. D. KAPLAN, Über den Einfluß konzentrierter Elektrolyte auf den Ablauf chemischer Prozesse, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 196.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	AgNO_3 $1/10$ n.	As_2O_3 $1/250$ n.	KJ $1/500$ n.	Na_2S $1/200$ n.	NaNO_2 $1/200$ n.
00, 240 + 1,45	930, 1235 + 1,45	3300, 400, 580 + 1,32	3300, 465, 1020 - 1,15	3300, 240, 500 - 1,09	3300, 465, 1050 - 1,18
60, 240 + 1,38	930, 840 + 1,38	2160, 400, 510 - 1,02	2160, 465, 650 - 1,12	2160, 240, 280 + 1,07	2160, 465, 840 - 1,45
20, 240 + 1,28	930, 1530 - 1,28	2220, 400, 590 - 1,15	2220, 465, 720 - 1,21	2220, 240, 430 - 1,39	2220, 465, 585 + 1,02
50, 240 + 1,15	930, 775 + 1,15	1650, 400, 520 - 1,36	1650, 465, 420 + 1,06	1650, 240, 245 - 1,07	1650, 465, 390 + 1,14
00, 240 - 1,38	930, — - 1,38	600, 400, 345 - 2,48	600, 465, 230 - 1,43	600, 240, 35 + 2,38	600, 465, 280 - 1,74
00, 240 - 1,38	930, — - 1,38	960, 400, 530 - 2,39	960, 465, 285 - 1,1	960, 240, 70 + 1,9	960, 465, 360 - 1,4
00, 240 - 2,48	930, — - 2,48	600, 400, 400 - 2,88	600, 465, 240 - 1,49	600, 240, 55 + 1,54	600, 465, 290 - 1,8
00, 240 - 2,38	930, — - 2,38	370, 400, 220 - 2,57	370, 465, 120 - 1,21	370, 240, 35 + 1,47	370, 465, 190 - 1,91
5, 240 - 4,32	930, — - 4,32	145, 400, 70 - 2,09	145, 465, 35 + 1,11	145, 240, 30 - 1,49	145, 465, 400 - 10,27
00, 240 - 1,18	930, 2130 - 1,79	2220, 400, 610 - 1,19	2220, 465, 705 - 1,18	2220, 240, 160 + 1,92	2220, 465, 555 + 1,08
00, 240 - 1,38	930, 1575 - 3,49	840, 400, 25 - 7,8	840, 465, 300 - 1,33	840, 240, 90 - 1,3	840, 465, 325 - 1,44
00, 240 - 1,18	930, 1705 - 1,83	1740, 400, 445 - 1,11	1740, 465, 555 - 1,18	1740, 240, 260 - 1,07	1740, 465, 420 + 1,11

in bezug auf Oxalsäure = $1/5$ n., in bezug auf Schwefelsäure = n/1 war, wurden 15 cm³ 2,5 n-Salzlösung und zuletzt ein halbes cm³ Induktorlösung hinzugegeben. Nachdem die Temperatur des Gemisches genau 5° ($\pm 0,1$) war, wurde aus einem zweiten Gefäß, das in demselben Thermostaten stand, ein halbes cm³ KMnO_4 -Lösung n/100 zu diesem Gemisch zugelassen und umgerührt. Die Entfärbungszeit wurde mit der Stoppuhr festgestellt. Von K_2SO_4 und Na_2SO_4 , die keine Anfangskonzentration von 2,5 normal ergeben können, haben wir von vornherein fertige Lösungen hergestellt, die in bezug auf Oxalsäure = $1/10$ n., in bezug auf Schwefelsäure = $1/2$ n. und in bezug auf die betreffende Salzlösung = 1,25 n. waren.

3. Allgemeine Beeinflussung.

Um Schlüsse ziehen zu können über die Wirkung der Induktoren (oder allgemein Beschleuniger) in einer Salzlösung im Ver-

gleich zu ihrer Wirkung in reinem Wasser, haben wir dieselbe Rechnungsweise wie in der früher zitierten Arbeit angewandt. Bezeichnen wir die Entfärbungszeiten in Sekunden bei verschiedener Zusammensetzung der Lösung folgendermaßen:

<i>a</i>	sec. bei 15 cm ³ H ₂ O	+ 15 cm ³ H ₂ C ₄ O ₄ /H ₂ SO ₄ -Lösung	+ 1/2 cm ³ KMnO ₄ -Lösung.
<i>b</i>	„ „ 15 „ Salzlsg.	+ 15 „ „ „	+ 1/2 „ „
<i>c</i>	„ „ 15 „ H ₂ O	+ 15 „ „ „	+ 1/2 „ „
<i>d</i>	„ „ 15 „ Salzlsg.	+ 15 „ „ „	+ 1/2 „ „
			Induktorlösung.
			KMnO ₄ -Lösung.
			Induktorlösung.

Die Zahl „*a*“ hat für alle Versuche den Wert 1730“.

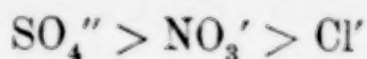
Ist z. B. $a > c$, so haben wir den Beschleunigungsfaktor in Wasser (B_w) = $+ a/c$; ist $a < c$, dann haben wir den Verzögerungsfaktor in Wasser (V_w) = $- c/a$.

Wollen wir jetzt die Wirkung eines Beschleunigers in einer Salzlösung im Vergleich zu seiner Wirkung in Wasser feststellen, so haben wir nur die Faktoren $a/c(B_w)$ und $b/d(B_s)$ miteinander zu vergleichen.

In der vorstehenden Tabelle 1, in der alle Ergebnisse zusammengestellt sind, befinden sich in jeder Rubrik 4 Zahlen. Die erste obere Zahl = *b*, die zweite = *c*, die dritte = *d*, und die untere Zahl, die für uns die maßgebende ist, gibt das Verhältnis von B_w und B_s an. Ist $B_w > B_s$, so hat die Salzlösung im Vergleich zum Wasser eine verzögernde Wirkung und das Verhältnis $- B_w/B_s$ gibt dann den Verzögerungsfaktor an. Umgekehrt, wenn $B_s > B_w$, so ist $+ B_s/B_w$ der Beschleunigungsfaktor.

Sehen wir von spezifischen Reaktionen ab, die zwischen dem Beschleuniger und dem Neutralsalz eintreten und die wahrscheinlich in einer spezifischen Komplexbildung sich äußern, so ist die allgemeine Beeinflussung der Salze eine derartige, daß das Beschleunigungsverhältnis im Maximum bis auf $+ 3$ steigt, oder umgekehrt das Verzögerungsverhältnis bis auf $- 3$ heruntergedrückt wird. Die verstärkte Wirkung, die z. B. bei unseren Versuchen mit Sulfaten erzielt wird, hängt kaum von der Wertigkeit des aktiven Ions des Induktors ab. Auch sein elektrischer Charakter, ob Kation oder Anion (z. B. ob Fe⁺⁺⁺ oder S₂O₃^{''}) ist unwesentlich. Ebenso spielt die absolute Konzentration und die spezifische Empfindlichkeit des Induktors keine wesentliche Rolle. Bei der Beeinflussung ist die Rolle des Anions des Neutralsalzes maßgebend. Weniger deutlich kommt die Rolle des Kations zum

Vorschein. Wir haben folgende abgestufte Wirkung der Neutralionen:



Beschleunigung \leftarrow \rightarrow Verzögerung.

Eine Ausnahme macht das S'' , dessen Wirkung durch Chloride verstärkt wird. Am stärksten hindernd wirken die Chloride auf As''' und Mn'' .

4. Spezifische Beeinflussung.

Diese treffen wir bei Versuchen mit NH_4NO_3 an. So z. B. wird der Induktionseffekt des KCNS in NH_4NO_3 -Lösung auf das Vielfache gesteigert. Das NO_3 -Ion drückt die beschleunigende Wirkung der Ag-Ionen (wahrscheinlich infolge einer Komplexbildung) ganz stark herunter. Die Wirkung des As''' wird durch NH_4NO_3 stark in die Höhe getrieben. Das NaNO_2 wirkt in AlCl_3 -Lösung als ein ausgesprochener Verzögerer.

5. Reaktionen in extremer Verdünnung.

Außer der allgemeinen und spezifischen Beeinflussung der Salzlösungen stoßen wir bei unseren Versuchen auf eine andere interessante Erscheinung, nämlich auf die gleichzeitige Koexistenz von starken Reduktoren, wenn sie in extremer Verdünnung in Lösung vorhanden sind, und Oxydatoren in konzentrierteren Lösungen. So z. B. bleibt die Wirkung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und KCNS in einer Konzentration von $1/60000$ n. in einer stark sauren Nitratlösung intakt. As_2O_3 in einer Konzentration von $1/7500$ n. wird von dieser Lösung nur ganz schwach beeinflusst. Auch das Na_2S in einer Verdünnung von $1/12000$ n. wird von der sauren NaNO_3 -Lösung kaum beeinflusst.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1928.

Experimentelles zur Entstehung der Wasserstoffpolysulfide.

VON ORTWIN VON DEINES.

Läßt man Reduktionsmittel auf schweflige Säure einwirken, so kommt man, wie bekannt, zu Abkömmlingen der hydroschwefligen Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Setzt man aber schweflige Säure einem so starken Reduktionsmittel wie unterphosphoriger Säure aus, so bleibt, wie wir seinerzeit gezeigt haben¹⁾, die Reduktion der schwefligen Säure nicht bei der Stufe der Hydrosulfite stehen, sondern geht bis zum Wasserstoffpolysulfid.

Es mußte nun möglich sein, bei Reaktionen, bei denen durch Zerlegung eines Stoffes sehr starke Reduktionsmittel gleichzeitig mit schwefliger Säure entstehen, nachzuweisen, daß in merklicher Menge Wasserstoffpolysulfide entstehen.

Den Salzen der hydroschwefligen Säure liegt wohl sicher das Radikal SO als Baustein zugrunde, das ein starkes Reduktionsmittel sein muß. Nach den Auffassungen von RASCHIG, RIESENFELD, FÖRSTER²⁾ u. a. tritt es auch beim Ansäuern der Salze der Thioschwefelsäure auf.

Gelingt es nun, bei der Zerlegung der Salze der genannten Säuren Wasserstoffpolysulfide zu gewinnen, so erfahren die vorgenannten Auffassungen eine experimentelle Stütze. Die Versuche verliefen positiv.

Beschreibung der Versuche.

I. Gewinnung von Wasserstoffpersulfiden bei der Zerlegung von Natriumthiosulfat.

100 cm³ einer 3-molaren Natriumthiosulfatlösung wurden in einem ERLLENMEYER-Kolben mit 100 cm³ 3 n-Salzsäure angesäuert. Hierbei tritt ohne merkliche Temperaturerhöhung eine starke gelbliche Trübung und gleichzeitig ein grob ausflockender gelber Niederschlag auf. Der Niederschlag wird schnell zitronengelb, setzt sich zu Boden und geht in Verlauf von einigen Minuten in einen leicht

¹⁾ O. v. DEINES, Lieb. Ann. 440 (1924), 213.

²⁾ z. B. FÖRSTER u. MOMMSEN, Ber. 57 (1924), 258.

fließenden, gelben und wenig durchsichtigen, trüben Öltropfen über, der ersichtlich weiter ausflockenden Niederschlag in sich aufnimmt. Das Absetzen des Öls ist in spätestens 30 Min. beendet. Nach Dekantieren der Flüssigkeit wurde das Öl mehrmals kurz mit Wasser gewaschen, um alle Säure zu entfernen. Es blieben etwa 3—4 g Öl zurück.

Reaktionen des Öls: Bei schwachem Erwärmen wird das Öl klar gelb. Läßt man es an der Luft längere Zeit stehen, so zeigen sich an der Oberfläche wenige kleine Gasbläschen; im Verlauf eines Tages wird es unter Abgabe von Schwefelwasserstoff fest. Die auffallendste und charakteristische Reaktion zeigt es bei Verkochen mit Wasser: das Öl wird ganz plötzlich blasig und gibt reichliche Mengen Schwefelwasserstoff ab, während fester Schwefel zurückbleibt. Das Wasser zeigt dann eine Trübung von Schwefel.¹⁾ Schüttelt man das Öl unter Erwärmen mit Natronlauge oder Soda, so entstehen schwach gelbe Polysulfidlösungen. Zersetzt man es mit Bicarbonat, so ist keine Polythionatbildung, sondern nur Polysulfidbildung nachweisbar. Hierbei bleiben als Rückstand große Mengen festen Schwefels.

Das Öl ist also Wasserstoffpersulfid, in dem viel Schwefel gelöst ist. Analysen ergeben an 99% S.

Berechnet man aus dem Polysulfidgehalt der Lösung, die man bei der Zersetzung des Öles mit Bicarbonat erhält, den Gehalt des Öles an niederen Persulfiden bis H_2S_6 , so ergeben sich der Größenordnung nach etwa 10 Gewichtsprozent.

Der scharfe Geruch der Persulfide ist in geringem Maße an dem Öl selbst festzustellen. Intensiv tritt er über angesäuerten Thiosulfatlösungen nach Stehenlassen auf.

Nach BLOCH und HÖHN²⁾ lassen sich aus rohem Wasserstoffpersulfid bei der Vakuumdestillation in Quarzgefäßen H_2S_2 und H_2S_3 von höher geschwefelten Wasserstoffpersulfiden trennen. Wegen der überaus leichten Zersetzlichkeit der niederen Persulfide und der Möglichkeit ihrer Reaktion mit schwefliger Säure bei ihrer Entstehung

¹⁾ Handversuch: Löst man 15,7 g Natriumthiosulfat in einem ERLLENMEYER-Kolben in 25 cm³ Wasser und gibt, nachdem die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat, 10 cm³ 20 %iger Salzsäure hinzu, so scheidet sich unter starker Trübung der Lösung nach wenigen Minuten ein großer Öltropfen ab, mit dem diese Reaktion ausgeführt werden kann. Der Versuch mißlingt, wenn man die angegebene Menge Salzsäure als konzentrierte Salzsäure hinzugibt.

²⁾ BLOCH und HÖHN, Ber. 41 (1908), 1961, 1971.

in unserer Reaktion ist es selbstverständlich, daß eine solche Trennung nicht gelingt. Dagegen läßt sich das Vorhandensein niederer Persulfide während der Reaktion in einer angesäuerten Thiosulfatlösung folgendermaßen nachweisen: Schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Äther und dekantiert den klaren Äther, der sich leicht von dem übrigen trennt, so beobachtet man nach kurzer Zeit im Äther die Abscheidung von farblosem, monoklinem Schwefel, der sich nach etwa 1 Std. merklich in gelben, rhombischen umgewandelt hat. Die monokline Modifikation kann aber nur durch den Zerfall von H_2S_x , der durch den Wassergehalt des Äthers beschleunigt wird, entstanden sein, weil rhombischer Schwefel aus Äther, in dem er schwach löslich ist, nur wieder als rhombischer Schwefel kristallisiert erhalten wird. Das Auftreten der monoklinen Modifikation erklärt sich aus der geringen Keimbildungsgeschwindigkeit der rhombischen Modifikation in der Lösung, so daß bei der Schwefelkonzentrationszunahme infolge der Reaktion die Löslichkeit des monoklinen Schwefels überschritten wird. Der durch Umwandlung entstehende, oder beim Ausschütteln aus der Thiosulfatlösung mechanisch aufgenommene, rhombische Schwefel beschleunigt durch Keimbildung die Umwandlung der monoklinen Kristalle.

Einen weiteren Nachweis für das temporäre Auftreten von niederen Persulfiden bildet die Entfärbung von Indigolösung, die man einer Thiosulfatlösung vor dem Ansäuern zugesetzt hat. Auch noch sofort nach dem Ansäuern zugesetzter Indigo wird schwach entfärbt. Dagegen gelingt der Versuch nach einer viertel Minute nicht mehr.

Es ist bemerkenswert, daß Wasserstoffpersulfid nur bei der in dem Versuch angegebenen Konzentration auftritt. Bei schwächerer Konzentration ist Wasserstoffpersulfid weitgehend in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfallen, von denen Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure weiter zu Pentathionsäure¹⁾ reagiert. Diese Reaktion ist auch bei der WACKENRODER'schen Lösung bekannt.

Verwendet man die hochkonzentrierten Lösungen wie RAFFO²⁾, der konz. Thiosulfatlösung (50 g krist. Thiosulfat in 30 cm³ H₂O) in konz. Schwefelsäure tropfen ließ, so scheidet sich zuerst Natrium-

¹⁾ RASCHIG hat nicht nur Pentathionsäure in angesäuerten Thiosulfatlösungen nachgewiesen, sondern die Reaktion auch so leiten können, daß sich bis zu 90 % des Thiosulfats in Pentathionsäure umsetzte. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien.

²⁾ RAFFO, Koll.-Ztschr. 2 (1908), 358.

bisulfat aus; dann tritt ein citronengelber Niederschlag auf. Bei der Wiederholung dieses Versuches haben wir den gelben Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Das mindestens zehnmal und öfter gewechselte Waschwasser zeigte immer noch eine Trübung durch Schwefel. Es blieb ein ölig-klebriger Rückstand, der die vorhin aufgezählten Reaktionen des Persulfids zeigte. Der Niederschlag ist eine Mischung von Persulfid mit Bisulfat, Thiosulfat und Schwefel. Der im Waschwasser immer wieder auftretende Schwefel wird bei Zersetzung dieses Polysulfids mit Wasser abgeschieden; die Kolloidchemiker benutzen schon lange diese Reaktion zur Herstellung hoch disperser Schwefelsuspensionen. Generell muß man überall hoch dispersen Schwefel erhalten, wo Wasserstoffpersulfid von Wasser zersetzt wird. In der Tat tritt auch beim Ansäuern von Sulfidlösungen, wobei bekanntlich intermediär Persulfide entstehen, derselbe fein verteilte Schwefel auf.

Schon früher hat man klebrige, ölige bis zähe Abscheidungen beim Ansäuern von Thiosulfatlösungen erhalten¹⁾ und geglaubt, eine neue Schwefelmodifikation in Händen zu haben. Die Produkte sollen mit der Zeit hart werden und in rhombischen Schwefel übergehen.

Nach unseren Versuchen handelt es sich bei dem „weichen Schwefel“ um mehr oder minder zerfallene Wasserstoffpersulfide, die viel Schwefel gelöst enthalten.

II. Entstehung von Wasserstoffpolysulfiden bei der Zersetzung von Natriumhydrosulfit.

Säuert man 13 g Natriumhydrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ KAHLBAUM, die mit 10 cm³ Wasser gut verrührt sind, mit einer Mischung von 10 cm³ konz. HCl und 5 cm³ H₂O an, indem man die Mischung auf einmal zugießt, so färbt sich die Lösung tief dunkelrot und es entweicht reichlich SO₂. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Lösung und wenn man dafür sorgt, daß die Zimmertemperatur nicht wesentlich überschritten wird, so stellt sich eine citronengelbe starke Trübung ein und die Lösung riecht scharf nach Persulfid. Am Boden sammeln sich geringe Mengen einer dunklen Verunreinigung, die aus dem Natriumhydrosulfit stammt. Dekantiert man von dieser und erwärmt auf etwa 40°, so scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Gefäßwänden kleine Öltröpfchen ab. Die Lösung wird mit

¹⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chem. I 1, S. 350.

der Zeit klar unter reichlicher Abgabe von SO_2 . Die Öltröpfchen, die sich bald zu einem großen klaren Tropfen vereinigen, sind ihren Reaktionen nach Wasserstoffpersulfid. Dieses Wasserstoffpersulfid läßt sich in geringem Maß nach der Methode von BLOCH und HÖHN (l. c.) fraktionieren.¹⁾

Die Reaktion ist verständlich, weil Natriumhydrosulfit durch Salzsäure in freie hydroschweflige Säure zerlegt wird, wobei die hydroschweflige Säure nach unserer Auffassung einer Autoreduktion und Autoxydation unterliegt und Wasserstoffpersulfid liefert.

¹⁾ Über die Zerlegung des Natriumhydrosulfits und die dabei entstehenden Produkte werden wir demnächst berichten.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1928.

Beiträge zur Kenntnis der Thallium-(I)-Doppelhalogenide.

Von A. BENRATH und G. AMMER.

Vorliegende Untersuchung wurde durch die Erscheinung veranlaßt, daß sich in einem chloridischen thalliumhaltigen Schlamm, den uns die Firma Dr. L. C. MARQUART A.-G. in Beuel in freundlicher Weise zur Verarbeitung zur Verfügung stellte, beträchtliche Mengen von Cadmiumchlorid vorfanden. Da das reine Cadmiumchlorid sehr leicht löslich ist, so lag die Vermutung nahe, daß in dem Schlamm ein schwerlösliches Doppelsalz des Cadmiumchlorids mit dem Thalliumchlorid vorhanden sei. In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir auch tatsächlich eine solche Verbindung nachgewiesen. Im Verlaufe anderer Untersuchungen über Systeme, die eine sehr schwer lösliche Komponente enthalten, tauchten aber Zweifel auf, ob wir bei einer Rührdauer von 8 Stunden wahre Gleichgewichte erreicht hätten. Wir haben daher das System $\text{CdCl}_2\text{-TlCl-H}_2\text{O}$ eingehender bearbeitet und die Chloride der übrigen Metalle der zweiten Gruppe in die Untersuchung einbezogen.

Aus wäßriger Lösung ist bisher nur eine kleine Anzahl von Doppelsalzen des Thalliumchlorids mit Chloriden zweiwertiger Metalle erhalten worden. A. A. NOYES²⁾ stellte die Verbindung $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$ fest, während F. EPHRAIM und P. BARTECZKO³⁾ für das von ihnen hergestellte Doppelsalz, das Blei- und Thalliumchlorid enthielt, keine Formel aufstellen konnten. Über eine Doppelverbindung von Quecksilber-(2)-chlorid mit Thalliumchlorid berichten CARSTANJEN⁴⁾ und S. M. JÖRGENSEN.⁵⁾ Die Angabe von CARSTANJEN scheint durch einen Druckfehler entstellt zu sein. Es ist nicht mehr zu ermitteln, ob die Formel $2\text{TlCl} \cdot \text{HgCl}_4$, die er angibt, $2\text{TlCl} \cdot \text{HgCl}_2$ oder $2\text{TlCl} \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_4$ bedeuten soll. JÖRGENSEN gibt für das Doppelsalz die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ an.

¹⁾ A. BENRATH und G. AMMER, Z. anorg. u. allg. Chem. 151 (1926), 21.

²⁾ A. A. NOYES, Z. phys. Chem. 9 (1892), 622.

³⁾ F. EPHRAIM und P. BARTECZKO, Z. anorg. Chem. 61 (1909), 245.

⁴⁾ CARSTANJEN, Journ. prakt. Chem. 102 (1867), 142.

⁵⁾ S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. 114 (1872), 86.

Aus den Schmelzen der Salzgemische sind folgende Doppelsalze erhalten worden: $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{TlCl}$? Das Bariumchlorid scheint aus der Schmelze nicht mit Thalliumchlorid als Doppelsalz auszukristallisieren.

Analysenmethoden. Maßanalytisch läßt sich das Thallium in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmen.¹⁾ Zweckmäßiger ist die von E. ZINTL und G. RIENÄCKER²⁾ angegebene Titration mit Bromatlösung. Magnesium und Zink lassen sich in Gegenwart von Thallium leicht als Magnesium- und als Zinkammoniumphosphat fällen. Das Cadmium fällt man als Carbonat. Den Gesamtchlorgehalt stellt man titrimetrisch nach der Methode von VOLHARD fest.

Das Thallium als Jodür zu bestimmen ist in einigen Fällen bedenklich, weil das Thalliumjodür mit anderen Jodiden schwerlösliche Doppelsalze bilden kann. Dies trifft besonders auf die von A. CLASSEN³⁾ empfohlene Trennung des Thalliums von dem Quecksilber zu, weil der Jodidniederschlag immer reich an Quecksilber ist, das sich durch Kaliumjodidlösung nicht herauswaschen läßt. Bis zu wie hohen Werten der Fehler dieser Methode anwachsen kann, geht aus folgenden Analysenzahlen hervor. Angewandt wurde ein Gemisch von 0,3399 g TlCl und 0,2820 g HgCl_2 . Gefunden wurden 0,4583 g TlCl und 0,1859 g HgCl_2 , d. h. 34,83% TlCl zu viel und 34,08% HgCl_2 zu wenig.

In Gegenwart der bei unseren Versuchen in Frage kommenden kleinen Mengen von Thallium kann man aber das Quecksilber als Sulfid ausfällen, wenn man durch die richtige Wahl der Konzentration und der Temperatur dafür sorgt, daß beim Ansäuern mit Salzsäure kein Thalliumchlorid ausfällt, und daß das durch Schwefelwasserstoff mitgefällte Thalliumsulfid auf ein Minimum beschränkt bleibt. Die Analysen reichten für unsere Zwecke aus, wenn 0,1 g Thalliumsalz in 250 ccm Wasser aufgelöst und bei 60° mit 15 ccm 12%iger Salzsäure versetzt wurde. Das dann mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Quecksilbersulfid war nahezu thalliumfrei.

Bei der Einstellung des Gleichgewichtes mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß das Thalliumchlorid sehr schwer löslich ist.

¹⁾ A. A. NOYES, Z. phys. Chem. **113** (1891), 544; A. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 26.

²⁾ E. ZINTL und G. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 278.

³⁾ A. CLASSEN, Ausgewählte Methoden I (1901), 677.

Man muß also entweder mit sehr schnell rotierenden Spiralrührern den Bodenkörper immer wieder zerschlagen, oder wenn man in verschlossenen Flaschen schüttelt, Glasperlen hinzugeben, die den Bodenkörper zerreiben. Wenn man diese Vorsichtsmaßregeln nicht ergreift, wird unverändertes Thalliumchlorid von dem entstehenden Doppelsalz eingehüllt, und der Bodenkörper erweist sich als zu thalliumreich. Weil wir diesen Umstand noch nicht erkannt hatten, fanden wir bei unserer ersten Untersuchung in dem System $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ einen Bodenkörper, dem wir der Analyse entsprechend die Zusammensetzung $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{TlCl}$ gaben, während sich später herausstellte, daß nur ein Molekül Thalliumchlorid mit einem Molekül Cadmiumchlorid verbunden ist.

Besondere Schwierigkeit bereitete das Abfiltrieren der hochkonzentrierten, sirupdicken Lösungen. Als Filter eigneten sich für solche Systeme am besten SCHOTT'sche Glasfilter, während Papier und Watte kaum einen Tropfen dieser klebrigen Flüssigkeiten durchließen.

Das System $\text{ZnCl}_2-\text{TlCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 1.

Lösung		Bodenkörper		
In 100 g Wasser		Zusammensetzung		Formel
g TlCl	g ZnCl_2	% TlCl	% ZnCl_2	
0,376	—	100	—	TlCl
0,04	1,11	—	—	
0,007	2,52	—	—	
0,059	11,15	—	—	
0,186	37,55	—	—	$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$
0,780	76,40	83,11	16,89	
0,950	92,47	83,01	16,99	84,1 TlCl 15,9 ZnCl_2
0,828	95,85	—	—	
1,97	126,00	83,81	16,92	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TlCl}$ 77,9% TlCl 22,1% ZnCl_2
2,49	138,1	83,77	16,23	
3,75	145,8	84,70	15,30	
4,67	160,9	77,82	22,18	
5,49	163,7	79,13	20,87	78,49 21,51
12,11	229,9	—	—	
15,54	238,8	80,03	19,97	37,39 62,61
18,52	246,0	78,63	21,64	
29,14	280,1	—	—	7,96 92,03
30,15	188,2	—	—	
33,59	303,1	—	—	100 ZnCl_2
42,31	323,7	78,49	21,51	
49,31	332,7	—	—	—
30,00	354,4	37,39	62,61	
22,97	367,3	7,96	92,03	—
—	390,4	—	100	

Die Zusammensetzung der Bodenkörper mittels der Restmethode zu ermitteln, war nicht angängig, weil das Thalliumchlorid und seine Doppelsalze fast gar nicht löslich sind. Es war deshalb nötig, die Bodenkörper möglichst völlig von der Mutterlauge zu trennen und dann zu analysieren. Als günstiges Moment ist für diese Methode die Tatsache anzusehen, daß die Salze wasserfrei kristallisieren, daß man also bei feuchten Salzen den Wassergehalt bestimmen und daraus die in Form von Mutterlauge anhaftende Menge des gelösten Salzes errechnen kann.

Kleine Mengen von Zinkchlorid setzen die Löslichkeit des Thalliumchlorids stark herab. Sind aber größere Mengen Zinkchlorid zugegen, so steigt die Löslichkeit ungemein stark an. Ist die Konzentration des Zinkchlorids auf 43% gestiegen, so tritt ein Doppelsalz als Bodenkörper auf, dessen Zusammensetzung im Mittel 83,6% TlCl und 16,4% ZnCl_2 war, woraus sich auf ein Molekül Zinkchlorid 2,9 Moleküle Thalliumchlorid berechnen. Das Doppelsalz $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{TlCl}$ hat die Zusammensetzung 15,9% ZnCl_2 und 84,1% TlCl .

Wächst die Konzentration des Zinkchlorids über 62% hinaus, so ändert sich der Bodenkörper, und es entsteht ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung im Mittel 78,8% TlCl und 21,2% ZnCl_2 ist. Aus diesen Werten berechnet sich, daß auf ein Molekül ZnCl_2 2,1 Moleküle TlCl entfallen. Die Zusammensetzung des Salzes $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{TlCl}$ ist 77,9% TlCl und 22,1% ZnCl_2 .

Ein Doppelsalz, welches mit einem Molekül Zinkchlorid nur ein Molekül Thalliumchlorid verbunden enthält, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Das System $\text{TlCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Mit der Rührdauer nahm der Gehalt des Bodenkörpers an Thalliumchlorid ab, bis sich nach acht Tagen eine Doppelverbindung gebildet hatte, welche die konstante Zusammensetzung hatte, die im Mittel den Werten 56,49% TlCl , 43,51% CdCl_2 entsprach. Das Doppelsalz $\text{CdCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ hat die Zusammensetzung 56,68% TlCl , 43,32% CdCl_2 . Dieses Doppelsalz ist auch aus der Schmelze erhalten worden.

Tab. 2 gibt die Abhängigkeit der Löslichkeit des Thalliumchlorids von der Konzentration des Cadmiumchlorids.

Das System $\text{HgCl}_2-\text{TlCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Das Doppelsalz $\text{HgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$ bildet sich in Lösungen, die mehr als 0,3% HgCl_2 enthalten. Die auf Ton abgepreßte, lufttrockene

Tabelle 2.

In 100 g H ₂ O		In 100 g H ₂ O	
g TlCl	g CdCl ₂	g TlCl	g CdCl ₂
—	131,5	0,023	37,59
0,052	125,02	0,019	23,60
0,043	99,25	0,016	19,27
0,041	93,70	0,024	9,27
0,034	76,16	0,376	—
0,033	52,96	—	—

Verbindung enthielt durchschnittlich 47,09% TlCl, 52,49% HgCl₂, während das reine Doppelsalz HgCl₂·TlCl die Zusammensetzung 46,91% TlCl, 53,09% HgCl₂ besitzt.¹⁾ Dasselbe Doppelsalz ist auch aus der Schmelze²⁾ gewonnen worden.

Tab. 3 gibt die Abhängigkeit der Löslichkeit des Thalliumchlorids von der Konzentration des Quecksilberchlorids.

Tabelle 3.

In 100 g H ₂ O		In 100 g H ₂ O	
g TlCl	g HgCl ₂	g TlCl	g HgCl ₂
0,376	—	0,065	2,146
0,289	0,037	0,059	3,748
0,270	0,072	0,057	4,691
0,144	0,291	0,034	6,346
0,091	1,303	0,034	6,988
0,078	1,561	—	7,218

Das System TlCl-MgCl₂-H₂O.

Tabelle 4.

In 100 g H ₂ O		In 100 g H ₂ O	
g TlCl	g MgCl ₂	g TlCl	g MgCl ₂
—	56,13	0,074	26,15
0,007	54,15	0,055	20,00
0,020	51,41	0,040	17,19
0,072	46,07	0,043	15,00
0,085	44,47	0,033	11,69
0,137	40,28	0,045	5,53
0,146	38,75	0,053	2,78
0,076	30,00	0,091	0,58
—	—	0,376	—

Kleine Mengen Magnesiumchlorid setzen also die Löslichkeit des Thalliumsalzes stark herab. Durch größere Mengen wird die Löslich-

¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. 114 (1872), 86.

²⁾ C. SANDONNINI, R. Accad. Lincei [5] 22 (1913), II. 20.

keit wieder gesteigert, bis sie in Gegenwart von etwa 40 g Magnesiumchlorid ihren Höhepunkt erreicht hat und bei noch höheren Konzentrationen wieder stark abfällt. Bis zu dem Punkte höchster Löslichkeit ist der Bodenkörper Thalliumchlorid. Unter höher konzentrierten Lösungen tritt ein Doppelsalz auf. Der Durchschnitt aus vier Analysen gab die Werte 88,23% TlCl , 11,77% MgCl_2 , während das Doppelsalz $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$ die Zusammensetzung 88,32% TlCl , 11,68% MgCl_2 besitzt.

Es wirkt zunächst überraschend, daß das Thalliumchlorid das Magnesiumchlorid völlig entwässert. Es ist aber ein Analogon in der Doppelverbindung $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{CsCl}$ bekannt¹⁾, wie ja überhaupt das Thalliumchlorid in seiner Fähigkeit, Komplexsalze zu bilden, unter den Alkalichloriden am meisten dem Cäsiumchlorid gleicht.

Das System $\text{TlCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 5.

In 100 g H_2O		In 100 g H_2O	
g TlCl	g CaCl_2	g TlCl	g CaCl_2
—	91,03	0,154	41,28
0,875	88,67	0,109	28,30
0,488	67,77	0,060	18,50
0,476	67,27	0,040	5,0
0,203	45,30	0,376	—

Als Bodenkörper konnte bei allen Proben nur Thalliumchlorid nachgewiesen werden.

Das System $\text{TlCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 6.

In 100 g H_2O		In 100 g H_2O	
g TlCl	g SrCl_2	g TlCl	g SrCl_2
—	54,94	0,045	20,0
0,134	53,4	0,040	10,0
0,098	50,0	0,042	5,0
0,074	40,0	0,376	—
0,062	30,0	—	—

Als Bodenkörper trat nur Thalliumchlorid auf.

¹⁾ G. F. CAMPBELL, Z. anorg. Chem. 8 (1895), 126.

Das System $\text{TlCl}-\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 7.

In 100 g H_2O		In 100 g H_2O	
g TlCl	g BaCl_2	g TlCl	g BaCl_2
—	36,87	0,044	18,0
0,086	36,32	0,043	15,0
0,063	30,0	0,041	10,0
0,049	28,09	0,043	5,0
0,044	25,0	0,070	2,0
0,047	20,0	0,376	—

Als Bodenkörper trat nur Thalliumchlorid auf.

Die Verbindungen der Bromide und der Jodide sind noch nicht systematisch untersucht worden. Bei qualitativen Beobachtungen aber zeigte sich, daß Thalliumbromid und Thalliumjodid mit den Erdalkalibromiden und -jodiden auch bei den höchsten Konzentrationen keine Doppelsalze geben. Magnesiumbromid und -jodid geben in sehr hoher Konzentration mit den entsprechenden Thalliumsalzen Bodenkörper, die stark magnesiumhaltig sind. Eine Formel konnte aber auf Grund der Analysenzahlen noch nicht aufgestellt werden.

Das Zinkbromid gibt in Lösungen, die in 100 g H_2O mehr als 200 g ZnBr_2 enthalten, weiße Bodenkörper, die stark zinkhaltig sind. Als Durchschnitt aus 4 Analysen berechneten sich die Werte 71,63% TlBr , 28,37% ZnBr_2 , während die Verbindung $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{TlBr}$ die Zusammensetzung 73,54% TlBr , 26,46% ZnBr_2 besitzt.

Unter Zinkjodidlösungen, die auf 100 g Wasser über 250 g Zinkjodid enthalten, scheidet sich ein blaßgelber, zinkhaltiger Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung sich als Mittel aus mehreren Analysen zu 75,69% TlJ , 24,31% ZnJ_2 ergab, während die Verbindung $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{TlJ}$ 77,23% TlJ , 22,77% ZnJ_2 enthält.

Cadmiumbromid gibt in Lösungen, die wenigstens 60 g Salz auf 100 g Wasser enthalten, mit Thalliumbromid ein weißes Doppelsalz, dessen Zusammensetzung sich als Mittel aus drei Analysen zu 51,09% TlBr , 48,91% CdBr_2 berechnete, während die Verbindung $\text{CdBr}_2 \cdot \text{TlBr}$ die Zusammensetzung 50,67% TlBr , 49,53% CdBr_2 besitzt.

Auch das Cadmiumjodid gibt mit dem Thalliumjodid ein gelblich-weißes Doppelsalz. Eine Formel konnte aber aus den sehr voneinander abweichenden Analysenergebnissen nicht berechnet werden. Dasselbe gilt für wahrscheinlich bestehende Doppelverbindungen des Thalliumbromids mit dem Quecksilberbromid und des Thalliumjodids mit dem

Quecksilberjodid. Die geringe Löslichkeit beider Komponenten verhinderte die systematische Untersuchung dieser Systeme.

Zusammenfassung.

Die Lage des heterogenen Gleichgewichtes bei wechselnder Konzentration der Bestandteile wurde bei 25° in den Systemen bestimmt, die Thalliumchlorid, Wasser und als dritte Komponente CdCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 oder BaCl_2 enthielten. Es wurde gezeigt, daß in Gegenwart von Wasser die Chloride der Erdalkalimetalle mit Thalliumchlorid keine Doppelsalze bilden, während folgende Doppelsalze der anderen Chloride nachgewiesen werden konnten: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{TlCl}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TlCl}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{TlCl}$.

Außerdem wurden die Doppelsalze $\text{CdBr}_2 \cdot \text{TlBr}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{TlBr}$ und $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{TlJ}$ als aus Lösung entstehend nachgewiesen.

Aachen, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1928.

Über die Oxydationsgeschwindigkeit von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in Gegenwart von Salzen.

Erste Mitteilung.

Von M. BOBTESKY und A. ROSENBERG.

Mit einem Diagramm im Text.

I. Einleitung.

Der Zweck der Untersuchung war, die günstigsten Bedingungen festzustellen, unter denen das Brom aus den Bromiden in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure quantitativ oxydiert und bei gewöhnlicher Temperatur leicht ausgetrieben werden kann. Dieses Problem wurde mit Rücksicht auf die von dem ersteren von uns gemachten Untersuchungen der Salze des Toten Meeres in Angriff genommen. Bekanntlich macht die genaue Bestimmung geringer Mengen von Brom in Gegenwart anderer Halogene große Schwierigkeiten. Über die Methodik und die hier einzuhaltenden Bedingungen soll in nächster Zeit berichtet werden. Hier soll zur Frage der Beeinflussung der früher erwähnten Reaktion durch konzentrierte Elektrolyte Stellung genommen werden.

Nimmt man eine verdünnte Alkalibromidlösung, gibt einen Überschuß einer Alkalichromatlösung hinzu und versucht das Brom nach Zugabe von H_2SO_4 durch CO_2 -Durchleitung in der Kälte auszutreiben, so stößt man auf Schwierigkeiten. In Gegenwart geringer Säuremengen ist die ausgetriebene Brommenge selbst nach einstündiger CO_2 -Durchleitung minimal, auch dann, wenn die Durchströmungsgeschwindigkeit der CO_2 $\frac{2}{3}$ Liter pro Minute gleich und die Schwefelsäurekonzentration in Lösung 2-normal ist. Die ausgetriebene Br-Menge ist keine Funktion der durchgeleiteten CO_2 -Menge, und bei einer und derselben Strömungsgeschwindigkeit kann die ausgetriebene Br-Menge in einem bestimmten Zeitabschnitt, je nach der Konzentration und dem Charakter der im Reaktionsgemisch vorhandenen Elektrolyte zwischen 0 und 100% variieren.

Die ausgetriebene Br-Menge ist also von der H-Ionenkonzentration abhängig. Es muß ein Minimum an Schwefelsäure in

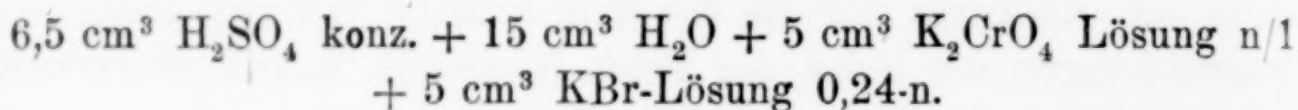
Lösung vorhanden sein, damit Br überhaupt ausgetrieben werden kann, und dieses Minimum erwies sich bei unseren Versuchen als praktisch brauchbar bei einer Konzentration von etwa 4,5 Normalität in Lösung.

Außerdem aber ist bei konstanter Säurekonzentration die ausgetriebene Br-Menge von den anwesenden Elektrolyten und ihrer Konzentration abhängig. Wir haben es also hier nicht mit einer Austreibungsgeschwindigkeit und Neueinstellung eines Gleichgewichts, sondern mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die außer von H-Ionen auch von den anderen Ionen in Lösung beeinflusst wird, zu tun.

2. Methodisches.

Für alle weiter unten angeführten Versuche wurde immer dieselbe Apparatur und dasselbe Flüssigkeitsvolumen (annähernd) des Reaktionsgemisches eingehalten. Die Reaktionstemperatur war bei allen Versuchen gleich 20° (Genauigkeit = $\pm 0,1$).

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches war folgende:



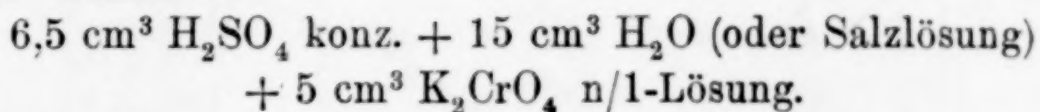
Bei den Versuchen mit Salzen wurde an Stelle von 15 cm^3 Wasser 15 cm^3 der betreffenden Salzlösung verwendet. Die Brom austreibung wurde durch Durchleitung von CO_2 besorgt. In der Tabelle sowie im Diagramm sind die Konzentrationen der ursprünglich verwendeten Salzlösungen angegeben. Die Endkonzentration des Salzes in Lösung ist also bei einem Gesamtvolumen von etwa 30 cm^3 nur der Hälfte der in den Tabellen angeführten gleich. Wir arbeiteten mit einem etwa vierfachen Überschuß an Oxydationsmittel.

Der Verlauf eines jeden Versuches war folgender: Kohlensäure strömt aus einer Bombe durch eine leere Flasche, die mit Ventil versehen ist, füllt die Flasche und von hier strömt die Kohlensäure durch eine zwischengeschaltete Waschflasche mit Permanganat durch den Glasgasströmungsmesser mit einer konstanten Geschwindigkeit von $\frac{2}{3}$ Liter pro Minute. Vom Strömungsmesser weiter passiert die Kohlensäure das Reaktionskölbchen, das im Thermostaten sitzt, und verdrängt aus dem Reaktionsgemisch das frei werdende Brom. Das Gemisch von Brom und CO_2 strömt dann weiter durch einen zwischengeschalteten Dreiweghahn zum Zehnkugellohr, das mit einer KJ-Lösung von konstantem Volumen versehen ist. Soll das während eines bestimmten Zeitabschnitts verdrängte Brom gemessen werden, so wird

der Hahn umgedreht, wodurch eine Verbindung mit einem zweiten Zehnkugelrohr hergestellt wird. Durch Titration der ausgeschiedenen J-Menge mit Thiosulfat wird das verdrängte Brom gemessen.

Damit ein ungestörter Reaktionsablauf stattfinden konnte, wurden folgende Maßnahmen getroffen: Die Regulierung der CO_2 -Ausströmung wurde durch ein fein regulierbares und mit Manometer versehenes Ventil besorgt. Die Zehnkugelhöhen waren auf Holzstativen befestigt und hatten eine konstante Neigung. Der Strömungsmesser war mit einer gefärbten Flüssigkeit versehen und durch Einschalten von einer Glascapillare von passendem Durchmesser genügend empfindlich gegen jede Änderung in der Strömungsgeschwindigkeit gemacht.

Im Thermostaten befand sich außer dem Reaktionskölbchen (von etwa 60 cm^3 Inhalt) ein zweites Gefäß mit der KBr-Lösung, in dem eine 5-cm^3 -Pipette steckte. Im Reaktionskölbchen befand sich folgendes Gemisch:



Nachdem die CO_2 etwa 15 Minuten durch das Kölbchen durchgeströmt und die Temperatur des Inhalts $= 20^\circ$ war, wurde aus dem zweiten Gefäß 5 cm^3 KBr-Lösung herauspipettiert und in das Reaktionskölbchen rasch hineingelassen. Der Inhalt eines jeden Versuches an Brom war also $= 12 \text{ cm}^3$ 0,1-n. und wir können diese Zahl $= 100\%$ setzen.

3. Messung der Reaktionsordnung.

Abgesehen von unseren Angaben in Tabelle 1 sowie im Diagramm der nach verschiedenen Zeiten ausgetriebenen Br-Menge in cm^3 0,1-n. sowie in Prozent befinden sich in der Tabelle Angaben der berechneten Reaktionskonstanten sowie mittleren Reaktionskonstanten zweiter Ordnung. Zur Festlegung der Geschwindigkeitskonstanten der Chromsäure-HBr- H_2SO_4 -Reaktion bei 20° in Gegenwart sowie Abwesenheit von Salzsäurezusätzen haben wir einige Messungen mit äquivalenten, aber verschiedenen Anfangskonzentrationen von KBr sowie K_2CrO_4 vorgenommen. Bei sonst gleichem Volumen und gleicher H_2SO_4 - H_2O -Menge waren die Zeiten gleicher Bruchteile umgekehrt proportional der angewandten Konzentration. Da unsere weiteren Versuche mit nicht äquivalenten Anfangskonzentrationen ausgeführt sind, so haben wir bei der Berechnung der Konstanten die Formel:

$$K = \frac{1}{a - b} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a}$$

verwendet. Die Reaktionskonstanten geben nur bei 12 n- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2SO_4 und ganz besonders bei MnSO_4 abweichende Werte, was auf einen komplizierteren Verlauf der Reaktion hinweist.

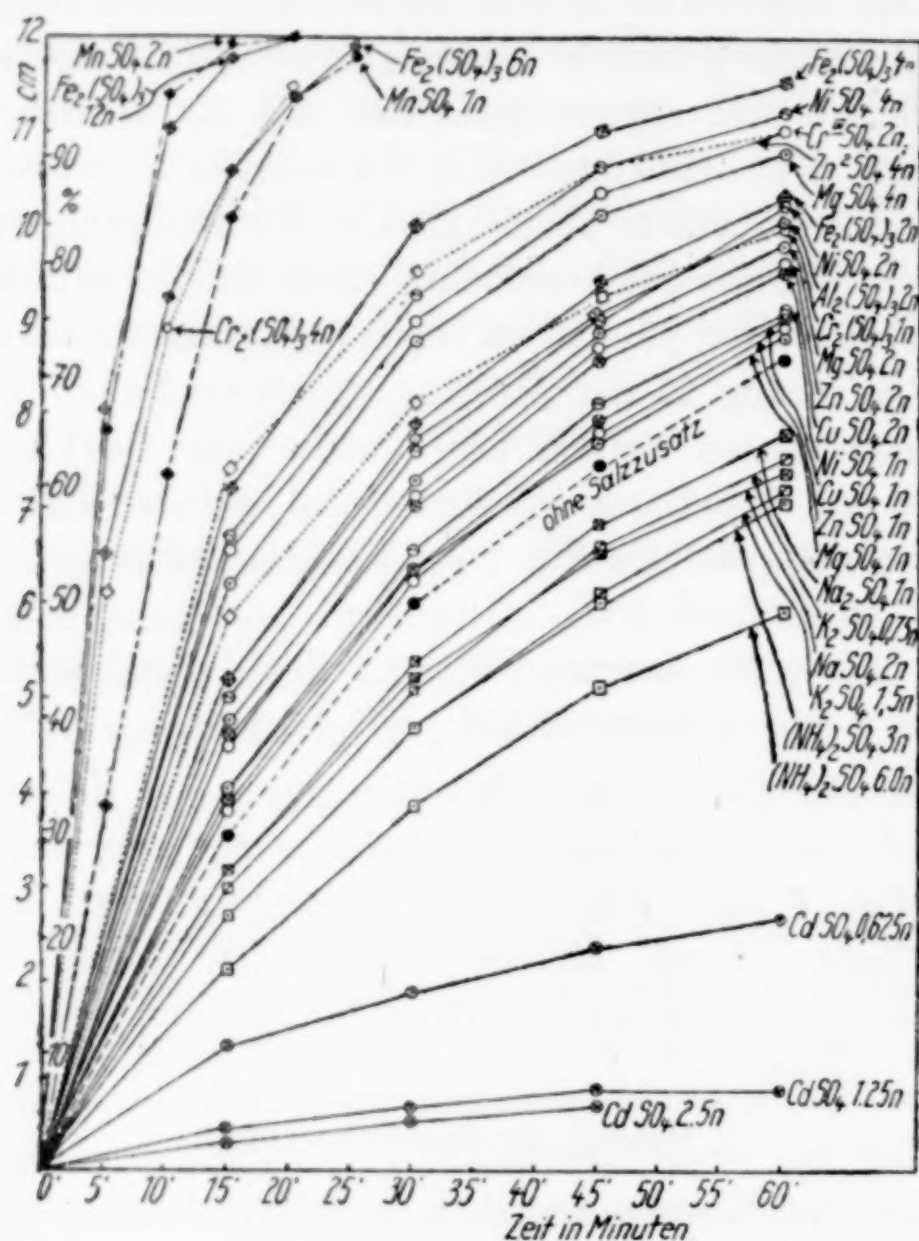


Diagramm 1.

4. Allgemeiner Salzeffekt.

Wie man aus dem Diagramm und der Tabelle ersehen kann, wirken die untersuchten Alkalisulfate als Verzögerer, während die 2- und 3-wertigen Sulfate mit Ausnahme von CdSO_4 als Beschleuniger wirken.

Die beschleunigende bzw. verzögernde Wirkung hängt von der Konzentration der sich in Lösung befindlichen Elektrolyten ab. Während die beschleunigende Wirkung der 2- und 3-wertigen Sulfate stark mit der Konzentration zunimmt, tritt die umgekehrte Erscheinung bei den einwertigen Sulfaten ein, mit steigender Salzkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit immer mehr ab.

Jedoch ist die Zunahme der Verzögerung mit der Konzentration weniger ausgeprägt als die Zunahme der Beschleunigung. Die 2- und 3-wertigen Kationen, in äquivalenten Konzentrationen angewandt, geben annähernd den gleichen Beschleunigungseffekt.

Tabelle 1.

Nr.	Salzlösung	Normalität	Zeit in Minuten (t)	cm ³ Br (x)	x %	K · 10 ⁻⁶	Mittelwert K · 10 ⁻⁶
1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	12	5'	8	66,7	4869	5822
			10	11	91,7	5886	
			15	11,8	98,3	6711	
			20	12	100	—	
2	Fe ₂ (SO ₄) ₃	6	5'	6,5	54,3	3376	3429
			10	9,3	77,5	3384	
			15	10,6	88,3	3352	
			20	11,4	95	3602	
			25	11,9	99,2	4746	
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	4	15'	7,2	60	1335	1364
			30	10,0	83,3	1376	
			45	11,1	92,5	1371	
			60	11,6	96,7	1376	
4	Fe ₂ (SO ₄) ₃	2	15'	5,15	42,9	793	799
			30	7,95	66,3	801	
			45	9,55	79,6	807,2	
			60	10,45	87,1	794,9	
5	Cr ₂ (SO ₄) ₃	4	5'	6,1	50,8	3055	3292
			10	8,9	74,1	3046	
			15	10,6	88,3	3352	
			20	11,45	95,4	3714	
6	Cr ₂ (SO ₄) ₃	2	15'	7,4	61,5	1401	1201
			30	9,6	80,0	1225	
			45	10,7	89,2	1162	
			60	11,1	92,5	1026	
7	Cr ₂ (SO ₄) ₃	1	15'	5,9	49,2	966,9	825,7
			30	8,2	68,3	851,7	
			45	9,4	78,3	774,6	
			60	10,1	84,2	709,5	
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	2	15'	5,15	42,9	793	750,2
			30	7,75	64,5	762,9	
			45	9,15	76,2	724,4	
			60	10,15	84,6	720,6	
9	MnSO ₄	2	5'	7,8	65,0	4633	6586
			10	11,4	95,0	7203	
			15	11,9	99,1	7923	
			20	12	100	—	
10	MnSO ₄	1	5'	3,9	32,5	1643	2841
			10	7,4	61,6	2102	
			15	10,1	84,2	2838	
			20	11,4	95,0	3602	
			25	11,8	98,3	4020	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Salzlösung	Norma- lität	Zeit in Minuten (t)	cm ³ Br (x)	x %	K · 10 ⁻⁶	Mittelwert K · 10 ⁻⁶
11	MnSO ₄	0,5	15'	7,4	61,5	1401	1892
			30	11,3	94,2	2268	
			45	11,7	97,5	2006	
12	ZnSO ₄	4	15'	6,6	55,0	1153	1073
			30	9,1	75,8	1070	
			45	10,4	86,7	1045	
			60	11,1	92,5	1026	
13	ZnSO ₄	2	15'	4,55	37,9	668,9	663,4
			30	7,25	60,4	675,6	
			45	8,85	73,7	670	
			60	9,75	81,2	639,1	
14	ZnSO ₄	1	15'	3,9	32,5	547,1	536,3
			30	6,3	52,5	534,9	
			45	7,95	66,2	535,3	
			60	9,05	75,4	527,9	
15	NiSO ₄	4	15'	6,7	55,8	1181	1159
			30	9,4	78,3	1159	
			45	10,7	89,2	1162	
			60	11,3	94,2	1134	
16	NiSO ₄	2	15'	5	41,7	760,8	752,7
			30	7,7	64,2	753,6	
			45	9,1	75,8	714,9	
			60	10,4	86,7	781,5	
17	NiSO ₄	1	15'	4,0	33,3	565,1	564,9
			30	6,6	55,0	576,3	
			45	8,2	68,4	569,2	
			60	9,2	76,7	549,2	
18	CuSO ₄	2	15'	4,6	38,3	678,9	653,3
			30	7,15	59,6	659,4	
			45	8,7	72,5	644,8	
			60	9,7	80,8	630	
19	CuSO ₄	1	15'	3,95	32,9	556,1	545,3
			30	6,4	53,3	548,5	
			45	8,0	66,6	541,9	
			60	9,1	75,8	534,8	
20	MgSO ₄	4	15'	6,2	51,7	1043	989,5
			30	8,9	74,1	1015	
			45	10,2	85,0	978,5	
			60	10,85	90,4	921,4	
21	MgSO ₄	2	15'	4,8	40,0	719,2	696
			30	7,4	61,7	700,7	
			45	9,0	75,0	696,4	
			60	9,9	82,5	667,7	
22	MgSO ₄	1	15'	4,0	33,3	565,1	540,9
			30	6,4	53,3	548,5	
			45	7,9	65,8	528,8	
			60	9,0	75,0	521	
23	CdSO ₄	2,5	15'	0,3	2,5	33,9	31,4
			30	0,55	4,6	31,5	
			45	0,75	6,3	29	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Salzlösung	Normalität	Zeit in Minuten (t)	cm ³ Br (x)	x %	K · 10 ⁻⁶	Mittelwert K · 10 ⁻⁶
24	CdSO ₄	1,25	15'	0,4	3,3	45,4	35,6
			30	0,65	5,4	37,4	
			45	0,87	7,3	33,8	
			60	0,89	7,4	25,9	
25	CdSO ₄	0,625	15'	1,3	10,8	155	116,3
			30	1,9	15,8	117,2	
			45	2,4	20,0	102	
			60	2,8	23,3	91	
26	(NH ₄) ₂ SO ₄	6	15'	2,1	17,5	262,2	263,1
			30	3,9	32,5	273,5	
			45	5,2	43,3	268,6	
			60	6,0	50,0	248	
27	(NH ₄) ₂ SO ₄	3	15'	2,7	22,5	349,8	342,2
			30	4,7	39,2	349,4	
			45	6,1	50,8	340	
			60	7,15	59,5	329,7	
28	K ₂ SO ₄	1,5	15'	2,7	22,5	349,8	348,8
			30	4,7	39,3	351,5	
			45	6,2	51,8	350,4	
			60	7,3	61,0	343,6	
29	K ₂ SO ₄	0,75	15'	2,95	24,6	388,3	386,7
			30	5,15	52,9	396,5	
			45	6,65	55,4	387,9	
			60	7,65	63,9	374,1	
30	Na ₂ SO ₄	2	15'	3,2	26,7	428,2	393,5
			30	5,2	43,3	401,9	
			45	6,6	55,0	385,2	
			60	7,5	62,5	358,9	
31	Na ₂ SO ₄	1	15'	3,2	26,6	428,2	415,6
			30	5,4	45,0	424,2	
			45	6,9	57,5	414,6	
			60	7,9	65,8	395,6	
	H ₂ O	—	15'	3,6	30,0	494,7	494,2
			30	6,0	50,0	495,9	
			45	7,65	63,8	497,6	
			60	8,75	72,9	488,6	

Allerdings geht der ganzen Reihe das Fe^{III} und Al voraus und von den 2-wertigen Kationen wird der größte Effekt mit NiSO₄ erhalten (es konnten nur die Sulfate untersucht werden, die an Ort und Stelle zur Verfügung standen). Das Maßgebende für die Beschleunigung ist überall die Konzentration des mehrwertigen Kations. Der spezifische Charakter des Kations spielt hierbei eine untergeordnete Rolle.

5. Spezifische Salzeffekte.

Eine Sonderstellung unter den untersuchten Salzen nimmt das Cr₂(SO₄)₃, MnSO₄ und CdSO₄ ein. Cr₂(SO₄)₃ zeigt eine starke Be-

beschleunigung gegenüber den anderen 3-wertigen Kationen. Eine 2 n- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung z. B. gleicht in ihrer Wirkung einer 4 n-Lösung eines anderen mehrwertigen Salzes. Eine ganz gewaltige Beschleunigung wird mit MnSO_4 erzielt. Eine 2 n- MnSO_4 -Lösung wirkt ebenso stark wie eine 12 n- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung. Das CdSO_4 stellt den größten Verzögerer unter den untersuchten Salzen dar. In etwas konzentrierter Lösung angewandt, wird der Oxydationsprozeß des HBr fast eingestellt. Läßt man aber das Gemisch einen Tag stehen, so läßt sich eine größere Menge Brom davon austreiben.

6. Schlußfolgerung.

Zur katalytischen Beschleunigung bei der Brom austreibung aus HBr bei 20° kommen also außer stark konzentrierter H_2SO_4 selbst nur solche mehrwertigen Sulfate in Frage, bei denen man die höchsten Konzentrationen an Salz in Lösung erzielen kann. Als solches steht an erster Stelle das $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Will man spezifische Beschleuniger verwenden, so kommen die Sulfate des Mn und Cr^{III} in Frage. Bei Anwendung einer 2 n- MnSO_4 -Lösung wird bei unseren Versuchen fast das ganze Brom in 10 Minuten ausgetrieben.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1928.